

Untersuchung helikal-chiraler Polymethacrylate als Liganden für die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Timo Hoffart
aus Erbach im Odenwald

Berichterstatter: Prof. M. Reggelin

Mitberichterstatter: Prof. M. Rehahn

Tag der Einreichung: 22.03.2006

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2006

Darmstadt 2006

D17

Meinen Eltern

„Sapere Aude!“

„Habe Mut, dich deines eigenen Verstandes zu bedienen!“

Horaz (Episteln I, 2, 40)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Reggelin am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Juni 2002 angefertigt.

Danksagung

Ich danke *Herrn Prof. Dr. M. Reggelin* für die Möglichkeit und das Vertrauen, dieses hochinteressante und abwechslungsreiche Thema bearbeiten zu dürfen. Ebenso möchte ich mich bei ihm für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie die zahlreichen Diskussionen innerhalb und außerhalb des Laboralltags bedanken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Zusammenarbeit, die großen und kleinen Hilfestellungen sowie die freundschaftliche Atmosphäre. Ganz besonders danke ich meinen Laborkollegen *Dr. Michael Holbach* für die vielen Anregungen und Diskussionen gerade zu Beginn meiner Dissertation, das tolle Laborklima sowie die Zuverlässigkeit beim allabendlichen Kehraus, und *Dipl.-Ing. Constanze Müller* für die angenehme Zusammenarbeit und die musikalische Toleranz. *Dr. Philipp Bühle*, *Dr. Stefan Slavik* und *Dipl.-Ing. Nina Zipf* danke ich für die gründliche und kritische Korrektur dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der NMR-Abteilung unter der Leitung von *Herrn PD Dr. Meusinger* danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. *Frau Foro* danke ich für die Aufnahme der Kristallstrukturen sowie die Elementaranalysen. Der MS-Abteilung unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. J. J. Veith* danke ich für die Anfertigung der Massenspektren.

Bei meinen zahlreichen Praktikanten bedanke ich mich für die schöne und oft auch produktive Zusammenarbeit.

Herrn Peter Bruder und *Herrn Reinhard Frank* danke ich dafür, in mir das Interesse an den Naturwissenschaften geweckt und dieses gefördert zu haben.

All meinen Freunden möchte ich für das Verständnis in der letzten Zeit danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei *Vicky* bedanke ich mich für das Verständnis, die Geduld und die Unterstützung in letzter Zeit, und dafür, dass sie mich immer wieder daran erinnerte, dass es auch ein Leben außerhalb der Chemie gibt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	9
2	Helikal-chirale Polymethacrylate in der asymmetrischen Katalyse	11
2.1	Helikal-chirale Polymethacrylate	11
2.1.1	Pyridin-substituierte Polymethacrylate	11
2.1.2	Einfluss des sterischen Anspruchs der Seitengruppe	15
2.1.3	Strukturuntersuchungen an sterisch überfrachteten Polymethacrylaten	18
2.2	Einsatz in der asymmetrischen Katalyse.....	21
2.2.1	Phosphan-substituierte Polymethacrylate	21
2.2.2	Pyridyl- <i>N</i> -Oxid-substituierte Polymethacrylate	23
2.2.3	Pyridin-substituierte Polymethacrylate	24
3	NMR-Untersuchungen an Methacrylaten	31
3.1	ADEQUATE-Untersuchungen an niedermolekularen markierten Triarylmethylestern	32
3.1.1	ADEQUATE-Spektroskopie	33
3.1.2	Optimierung der spektroskopischen Bedingungen an einer niedermolekularen Modellverbindung	36
3.1.3	¹³ C-markierter Methacrylsäureester	43
3.2	Kettenverlängerung oligomerer Methacrylate.....	50
3.2.1	Einführung eines geschützten Initiators	50
3.2.2	Kettenverlängerungsversuche mit Oligomeren von 3PyDBSMA.....	51
3.2.3	Deuterierungsexperimente an fluorierten dimeren Methacrylaten.....	54
4	Bipyridyl-substituierte Methacrylate	63
4.1	6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierte Methacrylate	64
4.1.1	Synthese der Monomere.....	64
4.1.2	Polymerisations-, Komplexierungs- und Katalyseversuche.....	67
4.2	4-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethylemethacrylat	70
4.2.1	Synthese des Monomers	70
4.2.2	Komplexierungs-, Katalyse- und Polymerisationsversuche	72

5	Bis-2-pyridyl-substituierte Methacrylate	75
5.1	Variation der beiden Pyridyl-Substituenten	75
5.1.1	Synthese des Monomers und Polymerisation	76
5.1.2	Komplexierungs- und Katalyseversuche	79
5.2	Fluorierte Derivate.....	89
5.2.1	Herstellung der Monomere	89
5.2.2	Katalyse- und Polymerisationsversuche.....	90
5.3	Biphenyl-substituierte Derivate	92
5.3.1	3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat.....	92
5.3.2	4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat.....	95
5.4	Naphthyl-substituierte Derivate	102
5.4.1	Synthese der Monomere und Polymerisation.....	102
5.4.2	Komplexierungsuntersuchungen	105
5.4.3	Katalyseexperimente	114
5.5	3,5-disubstituierte Derivate	116
5.5.1	3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	117
5.5.2	3,5-Dialkylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylate	121
5.6	Schlussfolgerungen.....	125
5.6.1	Monomersynthesen und Polymerisationsergebnisse	125
5.6.2	Einsatz als Liganden in der allylischen Substitution	127
6	Zusammenfassung und Ausblick	130
7	Experimenteller Teil	138
7.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	138
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	142
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer gangselektiven anionischen Polymerisation von Methacrylaten.....	142
7.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Methanolyse eines Triarylmethylmethacrylats.....	144
7.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Allylpalladium- Komplexen der Monomere	144
7.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Palladium- katalysierten allylischen Substitution	145
7.3	Herstellung der Ausgangsverbindungen und Hilfsstoffe	146
7.3.1	Herstellung von <i>N,N'</i> -Diphenylethylendiamin (DPEDA) 39	146
7.3.2	Herstellung von <i>N</i> -Methyl- <i>N,N'</i> -diphenylethylendiamin (<i>N</i> -Me-DPEDA) 86	147
7.3.3	(2 <i>S</i>)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin [(+)-PMP]	148
7.3.4	Herstellung einer Lösung von Diazomethan in Et ₂ O.....	150

7.3.5	Herstellung von 1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat (DPPA) <i>rac</i> - 11	152
7.3.6	Triphenylmethylemethacrylat	152
7.4	3-Pyridyldibenzosuberylmethacrylat	154
7.4.1	Herstellung von 3-Pyridyldibenzosuberol (3PyDBSOH) 35	154
7.4.2	Herstellung von 3-Pyridyldibenzosuberylmethacrylat (3PyDBSMA) 36	155
7.4.3	Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche	156
7.4.4	Versuche zur Kettenverlängerung	158
7.5	Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethylemethacrylat	160
7.5.1	Herstellung von Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethanol (B2F3PyMeOH) 76	160
7.5.2	Herstellung von Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethylemethacrylat (B2F3PyMA) 70	161
7.5.3	Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche	162
7.5.4	Versuche zur Deuterierung des Dimers 91	164
7.6	Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethylemethacrylat	166
7.6.1	Herstellung von Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethanol (B2,6F3PyMeOH) 90	166
7.6.2	Herstellung von Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethylemethacrylat (B2,6F3PyMA) 71	167
7.6.3	Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche	168
7.7	6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethylemethacrylat	169
7.7.1	Herstellung von 6-(2-Brompyridyl)diphenylmethanol (6BrPyDMeOH) 99	169
7.7.2	Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethanol (6BiPyDMeOH) 94	170
7.7.3	Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethylemethacrylat (6BiPyDMA) 92	171
7.7.4	Herstellung von 6BiPyDMeOMe 190	172
7.7.5	Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{BiPyDMA}^+]\text{PF}_6^-$ 107	173
7.7.6	Herstellung von Poly-(6BiPyDMA-co-TrMA) copoly-106	173
7.7.7	Palladium-katalysierte allylische Substitution	174
7.8	6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat	174
7.8.1	Herstellung von 6-(2-Brompyridyl)dibenzosuberol (6BrPyDBSOH) 100	174
7.8.2	Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberol (6BiPyDBSOH) 95	176
7.8.3	Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat (6BiPyDBSMA) 93	177
7.8.4	Homopolymerisation unter Standardbedingungen	178

7.9	4-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat	179
7.9.1	Herstellung von 2,2'-Bipyridin- <i>N</i> ₁ -oxid (BiPy-NO) 111	179
7.9.2	Herstellung von 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> ₁ -oxid (4NitroBiPy-NO) 112	179
7.9.3	Herstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin- <i>N</i> ₁ -oxid (4BrBiPy-NO) 113	180
7.9.4	Herstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin (4BrBiPy) 109	181
7.9.5	Herstellung von 4-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethanol (4BiPyDMeOH) 114	182
7.9.6	Herstellung von 4-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethylemethacrylat (4BiPyDMA) 108	183
7.9.7	Herstellung von 4BiPyDMeOMe 191	184
7.9.8	Herstellung von [Pd(C ₃ H ₅) ₄ BiPyDMA ⁺]PF ₆ ⁻ 115	185
7.9.9	Palladium-katalysierte allylische Substitution	185
7.9.10	Versuch der statistischen Copolymerisation mit TrMA 23	185
7.10	Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methylemethacrylat	186
7.10.1	Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-brom)pyridyl]methanol (PB6BrPyMeOH) 124	186
7.10.2	Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methanol (PB6PPyMeOH) 125	187
7.10.3	Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methylemethacrylat (PB6PPyMA) 118	188
7.10.4	Herstellung von PB6PPyMeOMe 192	189
7.10.5	Herstellung von [Pd(C ₃ H ₅)PB6PPyMA ⁺]PF ₆ ⁻ 127	190
7.10.6	Herstellung von Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) copoly-126	191
7.10.7	Palladium-katalysierte allylische Substitution	191
7.11	2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylemethacrylat	192
7.11.1	Herstellung von 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2FB2PyMeOH) 137	192
7.11.2	Herstellung von 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylemethacrylat (2FB2PyMA) 134	193
7.11.3	Herstellung von 2FB2PyMeOMe 193	194
7.11.4	Polymerisationsversuche	195
7.11.5	Palladium-katalysierte allylische Substitution	196
7.12	2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylemethacrylat	196
7.12.1	Herstellung von 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2,6FB2PyMeOH) 138	196
7.12.2	Herstellung von 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylemethacrylat (2,6FB2PyMA) 135	197
7.12.3	Herstellung von 2,6FB2PyMeOMe 194	198
7.12.4	Polymerisationsversuche	199
7.12.5	Palladium-katalysierte allylische Substitution	200

7.13	3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	200
7.13.1	Herstellung von 3-Phenylbenzoesäure 144	200
7.13.2	Herstellung von 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3BiPB2PyMeOH) 147	201
7.13.3	Herstellung von 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3BiPB2PyMA) 141	202
7.13.4	Herstellung von 3BiPB2PyMeOMe 195	203
7.13.5	Herstellung von Poly-(3BiPB2PyMA-co-TrMA) copoly-148	204
7.13.6	Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	204
7.14	4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	205
7.14.1	Herstellung von 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (4BiPB2PyMeOH) 150	205
7.14.2	Herstellung von 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (4BiPB2PyMA) 142	206
7.14.3	Herstellung von 4BiPB2PyMeOMe 196	207
7.14.4	Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{BiPB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ 151	208
7.14.5	Statistische Copolymerisation mit TrMA 23	209
7.14.6	Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	212
7.15	2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	212
7.15.1	Herstellung von 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2NaB2PyMeOH) 156	212
7.15.2	Herstellung von 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2NaB2PyMA) 153	213
7.15.3	Herstellung von 2NaB2PyMeOMe 197	214
7.15.4	NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ 161	215
7.15.5	Herstellung von Poly-(2NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-157	216
7.15.6	Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	216
7.16	1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	217
7.16.1	Herstellung von 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methanol (1NaB2PyMeOH) 159	217
7.16.2	Herstellung von 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (1NaB2PyMA) 154	218
7.16.3	Herstellung von 1NaB2PyMeOMe 198	219
7.16.4	NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_1\text{NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ 163-Cl	220
7.16.5	Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_1\text{NaB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ 163-PF₆	221
7.16.6	Herstellung von Poly-(1NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-160	221
7.16.7	Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	222

7.17	3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat.....	223
7.17.1	Herstellung von 5-Brom- <i>meta</i> -terphenyl 166	223
7.17.2	Herstellung von 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3,5TPB2PyMeOH) 167	224
7.17.3	Herstellung von 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3,5TPB2PyMA) 164	225
7.17.4	Herstellung von 3,5TPB2PyMeOMe 199	226
7.17.5	NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3,5\text{TPB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ 169	227
7.17.6	Herstellung von Poly-(3,5TPB2PyMA-co-TrMA) copoly-168	228
7.17.7	Palladium-katalysierte allylische Substitution	228
7.18	3,5-Di-<i>tert</i>-butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	229
7.18.1	Herstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3,5 <i>t</i> Bu2PyMeOH) 173	229
7.18.2	Versuche zur Herstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl- bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3,5 <i>t</i> Bu2PyMA) 170	230
7.19	3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat	231
7.19.1	Herstellung von 3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3,5MB2PyMeOH) 175	231
7.19.2	Herstellung von 3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl methacrylat (3,5MB2PyMA) 171	232
7.19.3	Herstellung von 3,5MB2PyMeOMe 200	234
7.19.4	Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3,5\text{MB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ 177	234
7.19.5	Herstellung von Poly-(3,5MB2PyMA-co-TrMA) copoly-176	235
7.19.6	Palladium-katalysierte allylische Substitution	235
7.20	^{13}C-Markierung an Pivalinsäurederivaten.....	236
7.20.1	Herstellung einer <i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid-Lösung in Diethylether	236
7.20.2	Herstellung von Pivalinsäure 73 / 73*	236
7.20.3	Herstellung von Pivalinsäurechlorid 75 / 75*	238
7.20.4	Bis-(2-Fluorphenyl)-3-pyridylmethyl-pivaloat (B2F3PyPiv)	239
7.21	^{13}C-Markierung von Methacrylsäurederivaten	240
7.21.1	Herstellung der Ausgangsverbindungen.....	240
7.21.2	Vorversuche ohne ^{13}C -Markierung	242
7.21.3	Herstellung von ^{13}C -Methacrylsäure 82*	243
7.21.4	^{13}C -Methacrylsäurechlorid 26*	246
7.21.5	Herstellung von ^{13}C -B2F3PyMA 70*	247

8	Röntgenstrukturanalysen.....	249
8.1	B2F3PyMeOH 76	249
8.2	B2,6F3PyMeOH 90	252
8.3	B2,6F3PyMA 71	256
8.4	6BiPyDBSOH 95	260
8.5	6BiPyDMA 92.....	265
8.6	6BiPyDBSMA 93.....	269
8.7	[Pd(C ₃ H ₅) ₆ BiPyDMA] ⁺ PF ₆ ⁻ 107.....	274
8.8	[Pd(C ₃ H ₅) ₄ BiPyDMA] ⁺ PF ₆ ⁻ 115.....	280
8.9	PB6PPyMA 118.....	287
8.10	[Pd(C ₃ H ₅)PB6PPyMA] ⁺ PF ₆ ⁻ 127	292
8.11	4BiPB2PyMeOH 150, Nadeln.....	299
8.12	4BiPB2PyMeOH 150, Prismen.....	303
8.13	4BiPB2PyMA 142	310
8.14	[Pd(C ₃ H ₅) ₁ NaB2PyMA] ⁺ PF ₆ ⁻ 163-PF ₆	314
8.15	[Pd(C ₃ H ₅) ₃ ,5MB2PyMA] ⁺ PF ₆ ⁻ 177	321
9	Literatur und Anmerkungen	327

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Einige Beispiele chiraler Liganden für die asymmetrische Katalyse.....	2
Abbildung 1-2:	Schematische Darstellung polymergebundener „single-site“- (A), „random-coil-multiple-site“- (B) und „stereoregulärer multiple-site“-Katalysatoren (C).....	4
Abbildung 2-1:	Methacrylate mit variablem sterischem Anspruch in der Seitengruppe.	16
Abbildung 2-2:	Methyl- und Chlor-substituierte Methacrylate.	17
Abbildung 2-3:	Oligomere von 3PyDBSMA 36 sowie das unerwünschte Bis-Dimer 55	20
Abbildung 2-4:	Von M. Schultz untersuchte Phosphan-substituierte Methacrylate.	21
Abbildung 2-5:	Einfach Pyridin-substituierte helikal-chirale Polymethacrylate.	24
Abbildung 2-6:	Kristallstruktur des Palladium-Komplexes 67	26
Abbildung 2-7:	Von M. Holbach hergestellte 5-(2,2'-Bipyridin)-substituierte Methacrylate 68 und 69	28
Abbildung 3-1:	B2F3PyMA 70 und B2,6F3PyMA 71 als strukturähnliche Derivate von D3PyMA 32	32
Abbildung 3-2:	Mögliche Korrelationen zwischen dem Rückgrat und der Seitengruppe im Oligomer.....	32
Abbildung 3-3:	Routinemethoden der 2D-NMR-Spektroskopie.	33
Abbildung 3-4:	Kohärenztransfer der vier ADEQUATE-Methoden.	34
Abbildung 3-5:	Repetiereinheit aus der Oligomerkette oligo-70* und die Modellverbindung ^{13}C -B2F3PyPiv 72*	36
Abbildung 3-6:	Standardapparatur für die Freisetzung von CO_2	37
Abbildung 3-7:	Kristallstruktur von B2F3PyMeOH 76	40
Abbildung 3-8:	Ausschnitte aus dem ^1H - (A) und ^{13}C -Spektrum (B) des Pivalinsäureesters 72*	41
Abbildung 3-9:	Ausschnitt aus dem <i>n,m</i> -ADEQUATE-Spektrum von 72*	43
Abbildung 3-10:	Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -B2F3PyMA 70*	48
Abbildung 3-11:	Ausschnitt aus dem <i>n,m</i> -ADEQUATE-Spektrum von 70*	49
Abbildung 3-12:	Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des eingesetzten Dimers (grün) und der aus den Versuchen #1 (rot) und #3 (blau) zurück gewonnenen Edukte.	53
Abbildung 3-13:	Kristallstrukturen des Alkohols 90 und des Monomers 71	55

Abbildung 3-14: ^1H -NMR-Spektren des eingesetzten Dimers 91 und der Rohsubstanzen aus den Deuterierungsexperimenten von Tabelle 3-4.	59
Abbildung 3-15: A: ^1H -NMR-Spektrum von mit Methacrylsäure verunreinigtem B2F3PyMA 70 , B: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus dem Oligomerisierungsversuch.	61
Abbildung 4-1: 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierte Methacrylsäureester 92 und 93	63
Abbildung 4-2: Kristallstruktur von 6BiPyDBSOH 95	66
Abbildung 4-3: Kristallstrukturen von 6BiPyDMA 92 und 6BiPyDBSMA 93	67
Abbildung 4-4: 4-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethylemethacrylat 108	70
Abbildung 5-1: PB2PyMA 38 und sinnvolle Positionen für eine Substitution.	75
Abbildung 5-2: Kristallstruktur sowie ein Ausschnitt aus dieser Struktur von PB6PPyMA 118	77
Abbildung 5-3: ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei 300 K. A: Allylpalladiumchlorid-Dimer, B: PB6PPyMA 118 , C: Allylpalladiumchlorid-Dimer und PB6PPyMA 118 , D: Allylpalladiumchlorid-Dimer und PB6PPyMA 118 nach Zugabe von AgPF_6 , E: wie D, jedoch bei 273 K.	82
Abbildung 5-4 : Ausschnitte aus dem DQF-COSY (A) und HSQC-Spektrum (B) des Komplexes 127	84
Abbildung 5-5: NOESY-Spektrum des Komplexes 127 bei 273 K.	85
Abbildung 5-6: <i>Ortho</i> -fluorierte Bis-2-pyridyl-Monomere 134 und 135	89
Abbildung 5-7: Biphenyl-substituierte Bis-2-pyridyl-derivate.	92
Abbildung 5-8: Kristallstrukturen von 4BiPB2PyMeOH 150 und 4BiPB2PyMA 142	96
Abbildung 5-9: ^1H -NMR-Spektren des Palladium-Komplexes 151 bei verschiedenen Temperaturen.	97
Abbildung 5-10: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum des Komplexes 151 bei 243 K.	98
Abbildung 5-11: Naphthyl-substituierte Methacrylate 153 und 154	102
Abbildung 5-12: ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von 2NaB2PyMA 153 mit Allylpalladiumchlorid-Dimer in CD_2Cl_2	106
Abbildung 5-13: Konstitutionsisomere als Erklärung für die Asymmetrie im Komplex 161	107
Abbildung 5-14: Ausschnitte aus dem HSQC-Spektrum des Komplexes 161 bei 223 K in CD_2Cl_2	108
Abbildung 5-15: NOESY-Spektrum des Komplexes 161 bei 223 K.	110
Abbildung 5-16: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes 163-Cl bei 223 K.	113
Abbildung 5-17: 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat 164	116
Abbildung 5-18: ^1H -NMR-Spektren des Palladium-Komplexes 169 in CD_2Cl_2	119

Abbildung 5-19:	3,5-Dialkylphenyl-substituierte Bis-(2-pyridyl)methyl-methacrylate 170 und 171	121
Abbildung 6-1:	¹³ C-markierte Triarylmethylester 72* und 70*	130
Abbildung 6-2:	Dimeres Methacrylat 88 mit dem einfach <i>N</i> -geschützten Initiator.....	131
Abbildung 6-3:	Nicht literaturbekannte Bipyridin-substituierte Methacrylate 92 , 93 und 108	131
Abbildung 6-4:	In dieser Arbeit hergestellte Bis-(2-pyridyl)-substituierte Methacrylate.....	132
Abbildung 6-5:	Phenyl-bis-[2-(6-methyl)pyridyl]methylester 182	135
Abbildung 6-6:	Methacrylate mit Bis-Phenol- oder Biphenol-Substitution.....	136
Abbildung 6-7:	Stabilisierung der helikalen Konformation durch windungsübergreifende Quervernetzung oder durch den Einbau chiraler Seitengruppen.	136

Verzeichnis der Schemata

Schema 1-1:	Einsatz von P-Helix 10 in der allylischen Substitution.	3
Schema 1-2:	Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde mit dem helikal-chiralen Ligand 13	3
Schema 1-3:	Julia-Colonna-Epoxidierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit verschiedenen Poly-L-Aminosäuren.	5
Schema 1-4:	A) Rhodium-katalysierte Hydrierung von α -N-Acetamidozimtsäure 16 . B) Titan-katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 19 . Als Liganden wurden die helikal-chiralen Polyisocyanate copoly-17 bzw. copoly-20 verwendet.....	7
Schema 1-5:	Einsatz helikal-chiraler Polymethacrylate in der allylischen Substitution.....	8
Schema 2-1:	Gangselektive anionische Polymerisation von Tritylmethacrylat 23	11
Schema 2-2:	Statistische Copolymerisation von PB2PyMA 38 mit TrMA 23	15
Schema 2-3:	Oligomerisierung von TrMA 23 und anschließende Umesterung zum Methylester oligo-52	18
Schema 2-4:	Tritylmethacrylat-Dimere di-23 als Initiator für die Polymerisation.	19
Schema 2-5:	Palladium-katalysierte allylische Substitution mit dem Phosphan-substituierten helikal-chiralen Polymethacrylat poly-59 als Ligand.....	22
Schema 2-6:	Herstellung von Poly-(3PyDBSMA-NO) poly-61	23
Schema 2-7:	Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd 19 mit poly-61 als Organokatalysator.....	23
Schema 2-8:	Komplexierung von Palladium mit 3-Pyridyl-substituierten Polymethacrylaten.	24
Schema 2-9:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac-11</i> mit 3-Pyridyl-substituierten Polymethacrylaten poly-32 bzw. poly-36 als Liganden.....	25
Schema 2-10:	Komplexierung von Palladium mit PB2PyMA 38	26
Schema 2-11:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac-11</i> mit Phenyl-bis-2-pyridyl-substituierten (Poly-)Methacrylaten 38 , poly-38 bzw. copoly-22 als Liganden.	27
Schema 2-12:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac-11</i> mit Bipyridyl-substituierten (Poly-)Methacrylaten 69 bzw. poly-69 als Liganden.....	29
Schema 3-1:	Herstellung von Pivalinsäure 73 aus BaCO ₃ und <i>t</i> BuMgCl 74	38

Schema 3-2:	Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosphortrichlorid, Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Benzoylchlorid.	38
Schema 3-3:	Herstellung von Pivalinsäurechlorid 75	39
Schema 3-4:	Synthese von B2F3PyMeOH 76	39
Schema 3-5:	Herstellung von Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethyl-pivaloat 72	40
Schema 3-6:	Synthese des ¹³ C-markierten Pivalinsäureesters 72 *.	41
Schema 3-7:	Synthese von Isopropenylmagnesiumbromid 85	44
Schema 3-8:	Herstellung von Methacrylsäure 82	44
Schema 3-9:	Synthese des ¹³ C-Methacrylsäurechlorids 26 *.	47
Schema 3-10:	Synthese des fluorierten Methacrylsäureesters 70 / 70 *.	47
Schema 3-11:	Herstellung von <i>N</i> -Me-DPEDA 86	50
Schema 3-12:	Polymerisation von 3PyDBSMA 36 mit <i>N</i> -Me-DPEDA 86 als Initiator.	51
Schema 3-13:	Herstellung des Dimers 88	52
Schema 3-14:	Darstellung von B2,6F3PyMA 71	55
Schema 3-15:	Polymerisationsversuche mit 70 und 71 unter Standardbedingungen.	56
Schema 3-16:	Herstellung des Dimers 91	57
Schema 4-1:	Retrosynthetische Zerlegung der beiden Methacrylsäureester 92 und 93	64
Schema 4-2:	Literaturbekannte Synthesen von 6-Brom-2,2'-Bipyridin 98	65
Schema 4-3:	Synthese der beiden Triarylmethylalkohole 94 und 95	65
Schema 4-4:	Herstellung der Methacrylate 92 und 93	66
Schema 4-5:	Polymerisationsversuch von 6BiPyDBSMA 93	67
Schema 4-6:	Copolymerisation von 6BiPyDMA 92 mit TrMA 23	68
Schema 4-7:	Herstellung und Kristallstruktur des Palladiumkomplexes 107 mit 6BiPyDMA 92 als Ligand.	69
Schema 4-8:	Herstellung von 4BiPyDMA 108	71
Schema 4-9:	Herstellung des Palladium-4BiPyDMA-Komplexes 115 und dessen Kristallstruktur.	72
Schema 4-10:	Versuch zur Copolymerisation von 4BiPyDMA 108 mit TrMA 23	73
Schema 5-1:	Retrosynthese von PB6PPyMA 118	76
Schema 5-2:	Herstellung von PB6PPyMA 118	77
Schema 5-3:	Copolymerisation von PB6PPyMA 118 mit TrMA 23	78
Schema 5-4:	Herstellung und Kristallstruktur des Palladiumkomplexes 127	79

Schema 5-5:	Allgemeine schematische Darstellung des Katalysezyklus mit möglichen Gründen für ein Scheitern der Katalyse.	81
Schema 5-6:	Mögliche π - σ - π -Umwandlungen eines η^3 -Allylpalladium-Komplexes 133	86
Schema 5-7:	Mögliche Konformationsisomere des Komplexes 127	87
Schema 5-8:	Herstellung der beiden fluorierten Monomere 134 und 135	89
Schema 5-9:	Homopolymerisationsversuche der beiden fluorierten Methacrylate 134 und 135	90
Schema 5-10:	Copolymerisation der beiden fluorierten Methacrylate 134 und 135 mit TrMA 23	91
Schema 5-11:	Herstellung von 3BiPB2PyMA 141	92
Schema 5-12:	Statistische Copolymerisation von 3BiPB2PyMA 141 mit TrMA 23	93
Schema 5-13:	Herstellung von 4BiPB2PyMA 142	95
Schema 5-14:	Herstellung des Palladiumkomplexes 151	97
Schema 5-15:	Polymerisationsversuche zur Darstellung eines 1 : 1-Copolymers aus 4BiPB2PyMA 142 und TrMA 23	99
Schema 5-16:	Herstellung von 2NaB2PyMA 153	103
Schema 5-17:	Copolymerisation von 2NaB2PyMA 153 mit TrMA 23	103
Schema 5-18:	Herstellung von 1NaB2PyMA 154	104
Schema 5-19:	Copolymerisation von 1NaB2PyMA 154 mit TrMA 23	105
Schema 5-20:	Komplexierung von Palladium mit 2NaB2PyMA 153	106
Schema 5-21:	Konfigurationsisomere des Palladiumkomplexes 161	112
Schema 5-22:	Herstellung des Palladiumkomplexes 163-PF₆ von 1NaB2PyMA 154 und Kristallstruktur des Komplexes.	113
Schema 5-23 :	Herstellung von 3,5TPB2PyMA 164	117
Schema 5-24:	Copolymerisation von 3,5TPB2PyMA 164 mit TrMA 23	118
Schema 5-25:	Herstellung des Palladiumkomplexes 169	119
Schema 5-26:	Herstellung von 3,5 <i>t</i> BuB2PyMeOH 173 , geplante Umsetzung zu 3,5 <i>t</i> BuB2PyMA 170	121
Schema 5-27:	Herstellung von 3,5MB2PyMA 171	122
Schema 5-28:	Copolymerisation von 3,5MB2PyMA 171 mit TrMA 23	123
Schema 5-29:	Herstellung des Palladiumkomplexes 177 von 3,5MB2PyMA 171 und Kristallstruktur des Komplexes.	124
Schema 5-30:	Herstellung von substituierten Triarylmethylmethacrylaten 178	125
Schema 6-1:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM und copoly-176 als Ligand.	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Herstellung Pyridin-substituierter Methacrylate.....	12
Tabelle 2-2:	Gangselektive anionische Polymerisation der Triarylmethylmethacrylate.....	13
Tabelle 3-1:	Versuche zur Chlorierung von Methacrylsäure 82	45
Tabelle 3-2:	Versuche zur Synthese von ^{13}C -Methacrylsäure 82*	46
Tabelle 3-3:	Versuche zur Kettenverlängerung des Dimers 88	52
Tabelle 3-4:	Deuterierungsexperimente am Dimer 91	58
Tabelle 4-1:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 6BiPyDMA 92 und Poly-(6BiPyDMA-co- TrMA) copoly-106 als Liganden.....	69
Tabelle 5-1:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 , 1,3-Dimethylprop-2-enyl-1-acetat <i>rac</i> - 128 und Cyclohexenylacetat <i>rac</i> - 129 mit DMM: PB6PPyMA 118 , Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) copoly-126 bzw. PPh ₃ als Liganden.....	80
Tabelle 5-2:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: PB6PPyMA 118 bzw. Poly-(PB6PPyMA-co- TrMA) copoly-126 als Liganden.....	88
Tabelle 5-3:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 2FB2PyMA 134 und 2,6FB2PyMA 135 als Liganden.....	90
Tabelle 5-4:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 3BiPB2PyMA 141 bzw. Poly- (3BiPB2PyMA-co-TrMA) copoly-148 als Liganden.....	94
Tabelle 5-5:	Ergebnisse der Polymerisationsversuche zur Darstellung eines 1 : 1-Copolymers aus 4BiPB2PyMA 142 und TrMA 23	100
Tabelle 5-6:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 4BiPB2PyMA 142 sowie Poly- (4BiPB2PyMA-co-TrMA) copoly-152 als Liganden.....	101
Tabelle 5-7:	Chemische Verschiebungen der beiden Konstitutionsisomere des Komplexes 162	109
Tabelle 5-8:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM v330 : 2NaB2PyMA 153 , 1NaB2PyMA 154 , Poly-(2NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-157 bzw. Poly- (1NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-160 als Liganden.....	114
Tabelle 5-9:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 3,5TPB2PyMA 164 bzw. Poly- (3,5TPB2PyMA-co-TrMA) copoly-168 als Liganden.....	120
Tabelle 5-10:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA <i>rac</i> - 11 mit DMM: 3,5MB2PyMA 171 bzw. Poly- (3,5MB2PyMA-co-TrMA) copoly-176 als Liganden.....	124

Tabelle 5-11: Einsatz der am Phenylring substituierten (Poly-)-Phenyl-bis-(2-pyridylmethyl)-methacrylate in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution.	127
---	-----

Abkürzungen und Akronyme

1NaB2Py	1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
2,6FB2Py	2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
2FB2Py	2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
2NaB2Py	2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
2PyDBS	2-Pyridyldibenzosuberyl-
3,5MB2Py	3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
3,5 <i>t</i> BuB2Py	3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
3,5TPB2Py	3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
3BiPB2Py	3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
3PyDBS	3-Pyridyldibenzosuberyl-
4BiPB2Py	4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
4BiPyD	4-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethyl-
6BiPyD	6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethyl-
6BiPyDBS	6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberyl-
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
ADEQUATE	Adequate sensitivity double-quantum spectroscopy
B2,6F3Py	Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridyl-
B2F3Py	Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridyl-
BHL	in Benzol / Hexan löslicher Anteil
BHU	in Benzol / Hexan unlöslicher Anteil
BSA	Bis- <i>N,O</i> -trimethylsilylacetamid
COSY	Correlation spectroscopy
d	Dublett
D2Py	Diphenyl-2-pyridylmethyl-
D3Py	Diphenyl-3-pyridylmethyl-
DCM	Dichlormethan
DDB	2,3-Dimethoxy-1,4-bis-(dimethylamino)butan
DMEA	<i>N,N</i> -Dimethylethylamin
DMM	Dimethylmalonat
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)

DPEDA	<i>N,N'</i> -Diphenylethylendiamin
DPPA	1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat
DPPM	1,3-Diphenylprop-2-en-1-ylmalonsäuredimethylester
EXSY	Exchange spectroscopy
hfc	[3-(Heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]
HMBC	Heteroatom multiple bond correlation
HMDS	-hexamethyldisilazan
HSQC	Heteronuclear single-quantum correlation
INADEQUATE	Incredible natural-abundance double-quantum transfer experiment
INEPT	Insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MA	-methacrylat
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MeOPEG	Poly-ethylenglycol-monomethylether
ML	in Methanol löslicher Anteil
MU	in Methanol unlöslicher Anteil
NOE	Nuclear Overhauser effect
PB2Py	Phenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-
PB6PPy	Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methyl-
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Pentan
Piv	-pivaloat
PMMA	Poly-methacrylsäuremethylester
PMP	Pyrrolidinomethylpyrrolidin
s	Singulett
Tf	Trifluormethansulfonyl-
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TOCSY	Total correlation spectroscopy
Tr	Triphenylmethyl- bzw. Trityl-

1 Einleitung

„Die asymmetrische Katalyse ist ein ganzheitlicher chemischer Ansatz, bei dem man ein Maximum an chiraler Effizienz nur durch die Kombination von geeignetem molekularem Design und passenden Reaktionsbedingungen erreicht.“^[1]

Ryoji Noyori drückte mit diesem Satz in seiner Rede zur Verleihung des Nobelpreises 2001 auf markante Weise die Komplexität der asymmetrischen Katalyse aus. Außerdem teilte er die Aspekte der Forschung auf diesem Gebiet in zwei große, allerdings nicht isoliert voneinander zu sehende Gruppen ein. Demnach genügt es nicht, die chiralen Hilfsstoffe alleine zu variieren, ohne die Reaktionsbedingungen für diese jeweils zu optimieren. Ebenso wenig kann allein durch die Variation der Reaktionsparameter ein ungeeigneter chiraler Katalysator zu optimalen Ergebnissen gebracht werden, so dass beide Aspekte immer parallel betrachtet werden müssen. Für besondere Erfolge hierbei wurden W. S. Knowles,^[2] R. Noyori^[1] sowie K. B. Sharpless^[3] durch die Verleihung des Nobelpreises 2001 geehrt.

1.1 Motivation

Im Zuge einer stereogenen, asymmetrisch katalysierten Reaktion werden Stereoisomere so erzeugt, dass eines der möglichen Stereoisomere bevorzugt gebildet wird. Dabei wird die Selektion durch die katalytisch aktiven chiralen Substanzen hervorgerufen, bei denen es sich meist um Übergangsmetallkomplexe mit chiraler Ligandensphäre, in jüngerer Zeit auch um Organokatalysatoren handelt. Einige häufig verwendete Liganden **1** - **9** sind in Abbildung 1-1 gezeigt.^[4]

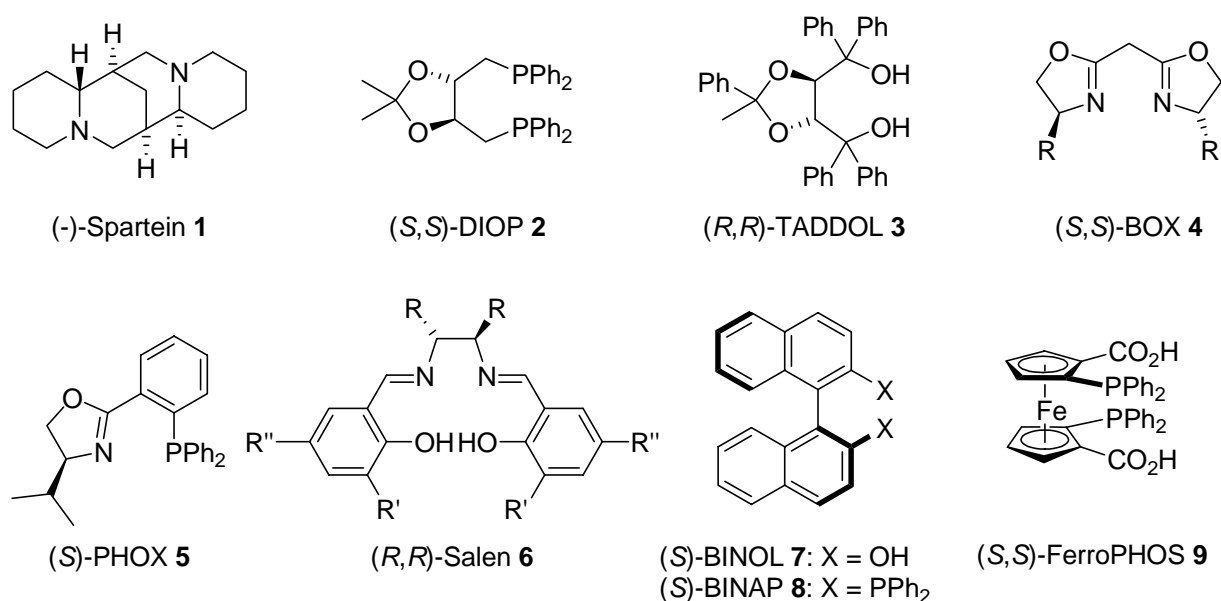
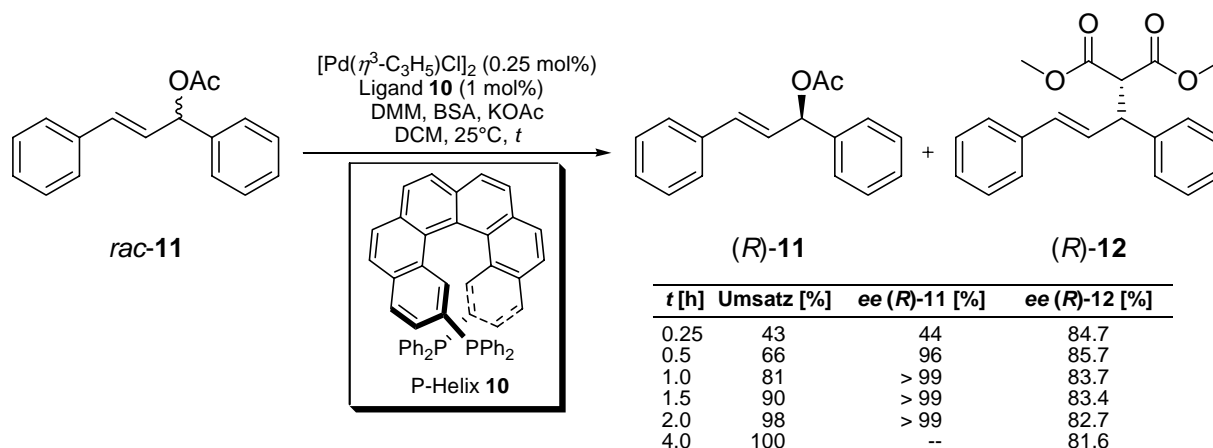


Abbildung 1-1: Einige Beispiele chiraler Liganden für die asymmetrische Katalyse.

Bei Betrachtung der Liganden fällt auf, dass sie nach mehreren Unterscheidungsmerkmalen in Gruppen eingeteilt werden können. Zunächst kann man zwischen Liganden mit zentraler (**1 - 6**), axialer (**7 - 8**) oder planarer (**9**) Chiralität unterscheiden. Die bei weitem größte Anzahl chiraler Liganden gehört in die Gruppe mit zentraler Chiralität.

Ein weiteres mögliches Unterscheidungsmerkmal ist die Herkunft der Chiralität. Man kennt enantiomerenreine Naturstoffe, die direkt als Liganden eingesetzt werden können (**1**), und Liganden, deren Chiralitätselement aus einem Naturstoff (z. B. Aminosäuren oder Weinsäure) stammt und nach Modifikation des Naturstoffs im Liganden verbleibt (**2 - 5**). Darüber hinaus existieren Liganden, deren Chiralitätselemente nicht aus einer natürlichen Quelle stammen. Diese werden entweder durch Racematspaltung (**6**) bzw. chirale Chromatographie (**7 - 8**) enantiomerenrein erhalten oder durch Zuhilfenahme von chiralen Auxiliaren enantiomerenrein hergestellt (**9**). Für alle beschriebenen Ligandengruppen gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele, die allerdings hier nicht weiter behandelt werden sollen.

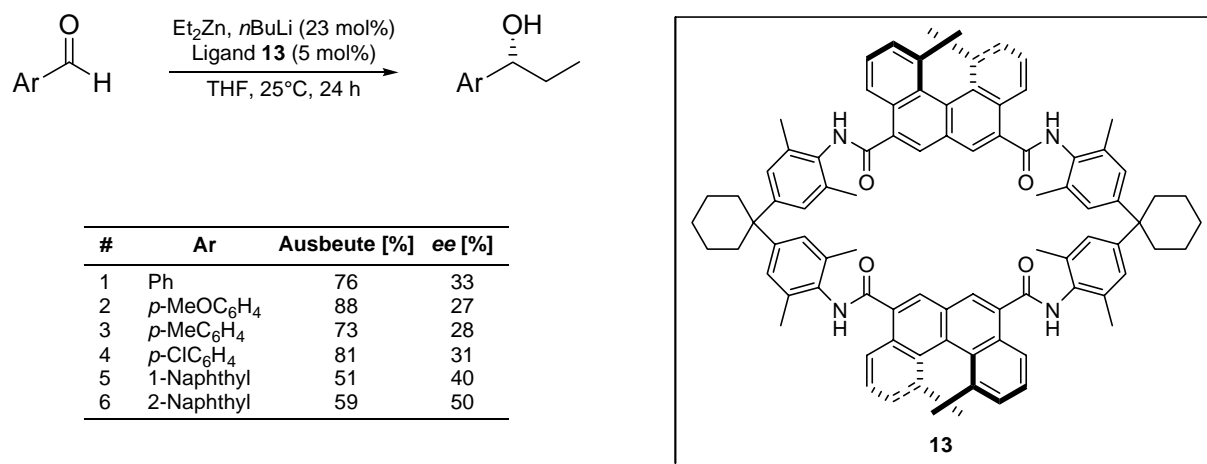
Besonders interessant sind katalytische Systeme, die auf neuen Konzepten basieren und nicht nur einfache Variationen der bekannten und erfolgreich eingesetzten Systeme darstellen. So finden sich nur sehr wenige Beispiele für Liganden mit ausschließlich helikaler Chiralität. Der von M. T. Reetz^[5] entwickelte Ligand P-Helix **10**, dessen enantiomerenreine Herstellung nach chiraler Chromatographie einer Vorstufe gelingt, ist ein Beispiel hierfür (Schema 1-1).^[6]



Schema 1-1: Einsatz von P-Helix **10** in der allylischen Substitution.

Der Ligand konnte erfolgreich in der asymmetrischen allylischen Substitution von Diphenylpropenylacetat (DPPA) *rac*-**11** mit Dimethylmalonat (DMM) nach der von B. M. Trost et al. eingeführten „BSA-Methode“^[7] (mit Bis-*N,O*-trimethylsilylacetamid) eingesetzt werden. Das Substitutionsprodukt (*R*)-**12** wurde mit > 81% *ee* gebildet. Wurde die Reaktion nach einer Stunde abgebrochen, so blieben 19% des Edukts **11** enantiomerenrein in (*R*)-Konfiguration zurück. Neben der enantioselektiven Katalysereaktion handelt es sich also darüber hinaus um eine kinetische Racematspaltung des Edukts.

Einziges weiteres Beispiel für die Anwendung löslicher, ausschließlich helikal-chiraler Liganden in der asymmetrischen Katalyse ist die von M. Yamaguchi et al. durchgeführte und in Schema 1-2 gezeigte Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde.^[8]



Schema 1-2: Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde mit dem helikal-chiralen Ligand **13**.

Unter Zusatz von 5 mol% des helikal-chiralen makrozyklischen Liganden **13** konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 50% erhalten werden. Dieser Ligand wird durch

Racematspaltung mittels Kristallisation diastereomerer Salze der helikal-chiralen Disäureeinheit mit enantiomerenreinem Chinin erhalten.

Da es sich bei Katalysatoren häufig um giftige Übergangsmetallkomplexe handelt, ist deren Abtrennung vom Produkt zwingend erforderlich. Beim Einsatz niedermolekularer Liganden tritt stets das Problem einer aufwändigen Reinigung auf. Daher werden die Liganden oft an polymere Trägermaterialien wie MeOPEG oder Polystyrol angeknüpft, die einfach aus der Reaktionsmischung zu entfernen sind. Lösliche polymere Träger lassen sich durch Ausfällen oder Ultrafiltration, unlösliche durch einfaches Filtrieren abtrennen, so dass das Produkt ohne großen Aufwand gereinigt werden kann. Lösliche Polymere bieten hierbei den Vorteil, dass die Reaktion im homogenen Medium durchgeführt werden kann, und so alle reaktionskinetischen und analytischen Vorteile der homogenen Katalyse erhalten bleiben.

Bringt man ein katalytisch aktives Zentrum am Ende eines linearen Polymers wie MeOPEG an,^[9] so erhält man einen „single-site“-Katalysator, wie dies in Abbildung 1-2 A schematisch dargestellt ist.

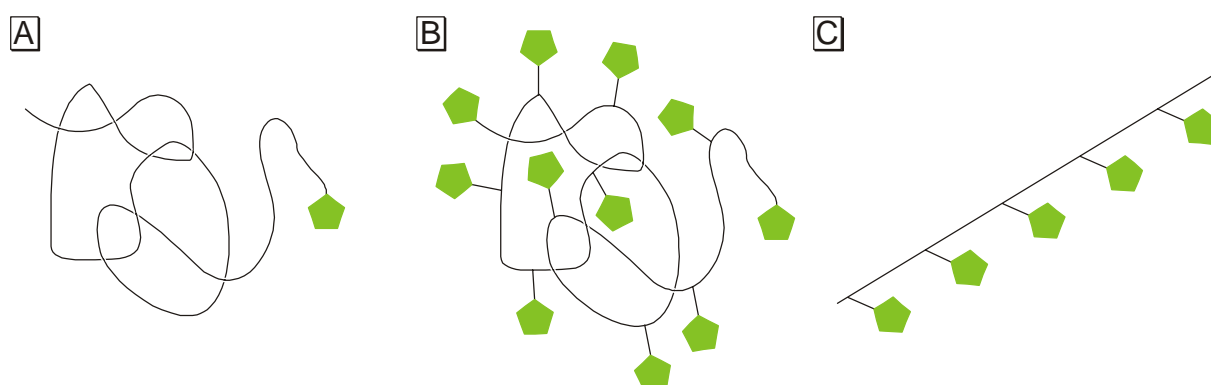


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung polymergebundener „single-site“- (A), „random-coil-multiple-site“- (B) und „stereoregulärer multiple-site“-Katalysatoren (C). Die grünen Pentagone stehen für katalytisch aktive Zentren.

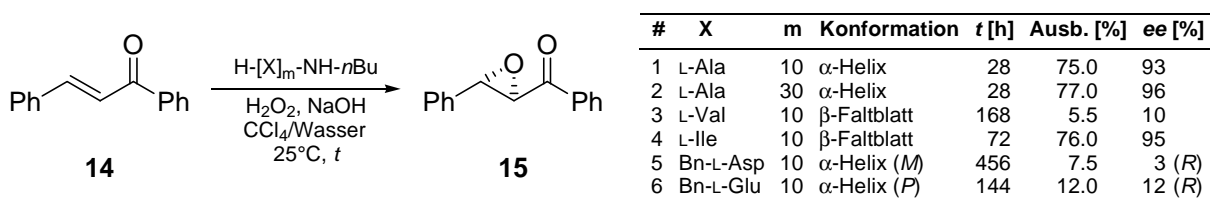
Ein großer Nachteil dieser Methode ist die geringe Dichte katalytisch aktiver Zentren, was den Einsatz großer Mengen an Polymer nötig macht. Werden hingegen entlang eines irregulären Polymerstrangs viele katalytisch aktive Zentren angebracht, wie dies in Abbildung 1-2 B gezeigt ist, so erhält man einen „random-coil-multiple-site“-Katalysator mit hoher Dichte der aktiven Zentren. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, werden die Zentren jedoch unterschiedlich gegenüber dem das Polymer umgebenden Medium präsentiert. Außerdem sind dadurch die Mikroumgebungen um die Zentren herum nicht einheitlich. Durch diese Unterschiede zwischen den einzelnen Zentren kann es zu stark variierenden Reaktivitäten und Selektivitäten der Zentren untereinander kommen, was sich negativ auf das

Katalyseergebnis auswirken kann. Dies ist um so wahrscheinlicher, je näher die Zentren am Polymerrückgrat angebracht sind.

„Stereoreguläre multiple-site“-Katalysatoren, wie in Abbildung 1-2 C gezeigt, bieten den Vorteil, dass erstens die Dichte katalytisch aktiver Zentren sehr hoch ist und sich zweitens alle Zentren in einheitlichen Mikroumgebungen befinden. Dadurch sollten die Unterschiede der Reaktivität bzw. Selektivität auf ein Minimum beschränkt sein. Stereoreguläre Polymere sind konfiguratativ und konformativ einheitlich. Falls die Polymere chiral und einheitlich konfiguriert sind, bieten sie außerdem die Möglichkeit, neben den oben beschriebenen prozesstechnischen Vorteilen die Struktur des Polymers selbst für die asymmetrische Induktion zu nutzen, so dass ein Anknüpfen eines chiralen Liganden an das Polymer nicht nötig ist.

Polymere mit stabiler helikaler Konformation, wie sie sowohl in natürlichen Polymeren wie den α -helikalen Abschnitten von Peptiden^[10] oder der DNA,^[11] als auch in synthetischen Polymeren wie isotaktischem Polypropylen im Festkörper^[12] auftreten, erfüllen hervorragend die zuvor gemachte Anforderung.

Natürliche Polymere, die meist aus chiralen Monomereinheiten aufgebaut sind, treten in der Regel mit nur einem Helixsinn auf, da durch die weiteren Chiralitätselemente die beiden Helices diastereomer und somit energetisch unterschiedlich werden. Solche Polymere wurden auch schon als Liganden oder Organokatalysatoren in asymmetrisch katalysierten Reaktionen eingesetzt. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist die in Schema 1-3 gezeigte asymmetrische Epoxidierung α,β -ungesättigter Ketone nach S. Julia und S. Colonna et al. mit α -helikalen, im Reaktionsmedium unlöslichen Polypeptiden als Katalysator im Dreiphasensystem.^[13]



Schema 1-3: Julia-Colonna-Epoxidierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit verschiedenen Poly-L-Aminosäuren.

Bei der Umsetzung von *trans*-Chalkon **14** mit Wasserstoffperoxid unter Zusatz α -helikalen Poly-L-Alanins einer Kettenlänge von zehn Repetiereinheiten (#1) wurde Epoxychalkon **15** in 75% Ausbeute und 93% *ee* erhalten. Wurde längerkettiges Poly-L-Alanin verwendet (#2), so

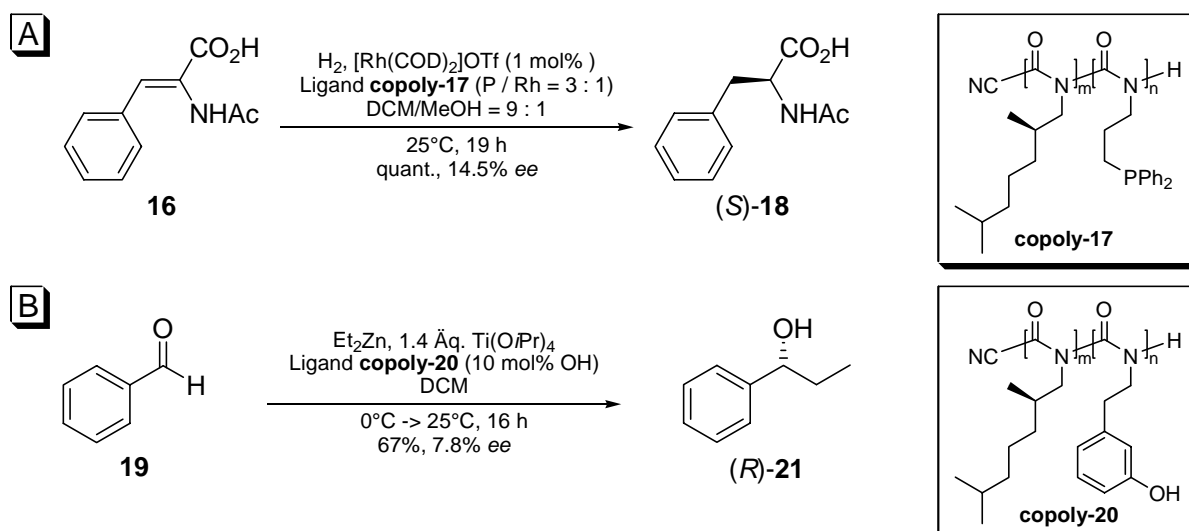
resultierte dies in einer geringen Verbesserung der Enantioselektivität. S. Julia und S. Colonna et al. gingen davon aus, dass die helikale Konformation entscheidend für die katalytische Aktivität und die Enantioselektivität während der Reaktion ist. Dies wurde durch den Befund unterstützt, dass als β -Faltblatt vorliegendes Poly-L-Valin auch nach längerer Reaktionszeit nur geringe Ausbeuten von 5.5% und einen niedrigen Enantiomerenüberschuss von 10% hervorruft (#3).

Dagegen sprechen aber die Katalyseergebnisse des ebenfalls als β -Faltblatt vorliegenden Poly-L-Isoleucins (#4), die ähnlich denen des Poly-L-Alanins sind. Dies zeigt, dass neben der Sekundärstruktur der Polypeptide weitere strukturelle Merkmale die Katalyse beeinflussen. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Katalyseergebnisse mit Poly-L-Benzylaspartat (#5) und Poly-L-Benzylglutamat (#6) als Katalysator. Beide Polymere liegen als α -Helix vor, jedoch mit unterschiedlichem Helixsinn. Trotz der helikalen Konformation ist sowohl die katalytische Aktivität als auch die asymmetrische Induktion in beiden Fällen nicht zufriedenstellend. Interessanterweise ist die Topizität des Angriffs auf das π -System des Substrates **14** trotz entgegengesetzter Helix in beiden Fällen die gleiche. S. Julia und S. Colonna et al. vermuteten, dass die Qualität der asymmetrischen Induktion nicht nur von der Sekundärstruktur sondern auch von der lokalen Ordnung der Polypeptidmatrix im Dreiphasensystem beeinflusst wird.^[13]

Um herauszufinden, welchen Einfluss die helikale Konformation auf das Katalyseergebnis hat, ist es also vorteilhaft, homogene Reaktionssysteme zu untersuchen. Außerdem sollte das Polymer keine zusätzlichen Asymmetrieelemente außer der helikalen Chiralität enthalten, die eine asymmetrische Katalysereaktion beeinflussen könnten.

Im Arbeitskreis Reggelin werden daher lösliche, helikal-chirale Polymere ohne zusätzliche Chiralitätselemente als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse oder als Organokatalysatoren eingesetzt.^[14-16] Es kommen sowohl helikal-chirale Polymere mit dynamischer helikaler Konformation als auch solche mit statischen Helices zum Einsatz.

Zur ersten Kategorie gehören die von M. Klußmann^[17] und S. Dörr^[18] untersuchten Polyisocyanate. Nach dem „sergeants and soldiers“-Prinzip^[19] wurden einhändig helikale Polymere mit Donorfunktion in den Seitengruppen hergestellt und deren Eignung als Liganden in asymmetrischen Katalysereaktionen getestet (Schema 1-4).



Schema 1-4: A) Rhodium-katalysierte Hydrierung von α -N-Acetamidocimtsäure **16**. B) Titan-katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **19**. Als Liganden wurden die helikal-chiralen Polyisocyanate **copoly-17** bzw. **copoly-20** verwendet.

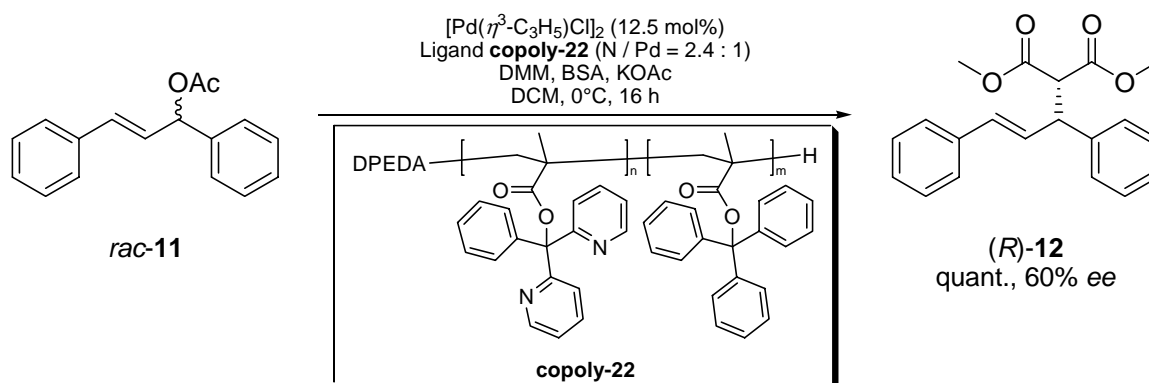
Wurde α -N-Acetamidocimtsäure **16** in Gegenwart eines Rhodium-Komplexes des Phosphan-substituierten Poly-Alkylisocyanats **copoly-17**^a (A) hydriert, so erhielt man das (S)-konfigurierte Produkt (S)-**18** quantitativ. Die Enantioselektivität war jedoch mit 14.5% *ee* gering. Die Titan-katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **19** unter Verwendung des phenolischen Polyisocyanats **copoly-20** (B) lieferte 67% des (R)-konfigurierten Alkohols (R)-**21** mit lediglich 7.8% *ee*. Es scheint offenbar schwierig, die helikale Chiralität dieser Polymere für asymmetrische Induktionen auszunutzen. Da die helikale Konformation mit hoher Wahrscheinlichkeit einhändig und durch die chiralen Monomere stabilisiert vorliegt, muss das Problem in der Art des „Chiralitätstransfers“ vom Polymer-rückgrat zum katalytisch aktiven Zentrum auftreten. Gründe hierfür könnten einerseits die weite Entfernung des Donor-Atoms zum Rückgrat, andererseits die flexible Alkyl-verknüpfung der Donorposition zur Quelle der Asymmetrie sein.

Besser geeignet wären Polymere, deren Donorpositionen entweder recht nah am Polymerrückgrat liegen oder deren Seitengruppen weniger flexibel sind als die der Poly-Alkylisocyanate. Der erste Ansatz scheint wenig erfolgversprechend, da ein zu geringer Abstand von Donoratomen zum Polymerrückgrat auch mit einer starken sterischen Überfrachtung einher gehen könnte. Daher ist es sinnvoll, die Flexibilität der Seitenketten so

^a Homopolymere erhalten die Verbindungsnummer des eingesetzten Monomers mit vorangestelltem fettem **poly-**, Oligomere werden analog mit **oligo-** nummeriert. Copolymere erhalten eine eigene Verbindungsnummer mit vorangestelltem fettem **copoly-**.

stark einzuschränken, dass deren Konformation vom helikalen Rückgrat beeinflusst werden kann. Dadurch könnte eine ausreichend große asymmetrische Induktion am katalytisch aktiven Zentrum erreicht werden. Diese Einschränkung kann entweder auf kovalente Weise durch Einbringen von Doppel- und Dreifachbindungen in die Seitengruppe oder durch sterische Abstoßung innerhalb und zwischen den Seitengruppen geschehen.

Sterisch überfrachtete, einhändig helikal-chirale Poly-Triarylmethylmethacrylate, wie sie von Y. Okamoto et al. entwickelt wurden,^[20-22] gliedern sich in die Gruppe der statischen Helices ein. Die helikale Struktur wird durch die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen stabilisiert, was gleichzeitig die Einschränkung der konformativen Flexibilität der Seitengruppen mit sich bringt. M. Holbach setzte Polymere dieses Typs als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution ein (Schema 1-5).^[23]



Schema 1-5: Einsatz helikal-chiraler Polymethacrylate in der allylischen Substitution.

Mit dem Pyridyl-substituierten Copolymer **copoly-22** als Ligand wurde das (*R*)-konfigurierte Substitutionsprodukt **12** quantitativ mit einem Enantiomerenüberschuss von 60% erhalten. Dies zeigt die prinzipielle Eignung dieser Polymethacrylate als Liganden für die asymmetrische Katalyse. Jedoch ist die Enantioselektivität noch nicht genügend stark ausgeprägt, so dass sich dieses System als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen anbot.

1.2 Zielsetzung

Die im Arbeitskreis Reggelin entwickelte Methode zur asymmetrischen Katalyse mit helikal-chiralen Polymeren ohne weitere Chiralitätselemente stellt ein neues und interessantes Katalysekonzept dar. Erste Ergebnisse zeigten die prinzipielle Eignung einhändig helikal-chiraler Polymere, insbesondere der sterisch überfrachteten Polymethacrylate, für diese Anwendung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von den bisher als Liganden verwendeten Polymethacrylaten die Enantioselektivität in asymmetrischen Katalysereaktionen zu verbessern.

Folgende Aspekte sollten untersucht werden:

1. Strukturaufklärung des bisher verwendeten Polymers bzw. von Modellverbindungen, um Kenntnisse über die Geometrie des Katalysators zu erlangen. Diese würden eine gezielte Variation des Polymers erlauben.
2. Untersuchung des Einflusses der Struktur des Monomers auf die Polymerisation, die konformationelle Stabilität des helikalen Rückgrates und die Katalysereaktion ausgehend von den bisher untersuchten Polymeren.

Zum einen sollte eine Polymerisation von Bipyridin-substituierten Methacrylaten erreicht werden, um die guten Eigenschaften von Bipyridinen als Liganden zu nutzen.

Zum anderen sollte der sterische Anspruch der bisher eingesetzten Polymethacrylate um das Reaktionszentrum erhöht werden, um die Selektivität in der Katalyse zu verbessern.

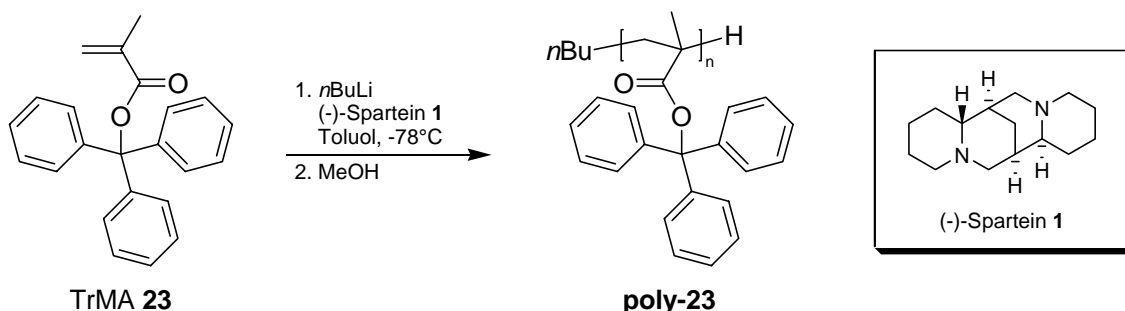
2 Helikal-chirale Polymethacrylate in der asymmetrischen Katalyse

In diesem Kapitel soll zunächst ein kurzer Überblick über literaturbekannte helikal-chirale Polymethacrylate und deren strukturelle Variation gegeben werden. Im zweiten Teil sollen die bisherigen Untersuchungen zum Einsatz dieser Polymere in asymmetrischen Katalysereaktionen vorgestellt werden. Auf eine ausführliche Beschreibung zur Analytik der Polymere wird hier verzichtet und auf frühere Arbeiten^[23-26] bzw. die Literatur^[27, 28] verwiesen.

2.1 Helikal-chirale Polymethacrylate

2.1.1 Pyridin-substituierte Polymethacrylate

Die erste Publikation zu helikal-chiralen Polymethacrylaten mit sterisch überfrachteten Triarylmethyl-Seitengruppen von Y. Okamoto et al. behandelt die gangselektive anionische Polymerisation von Triphenylmethylnmethacrylat TrMA **23** mit (-)-Sparteïn **1** als chiraler Ligand (Schema 2-1).^[20]

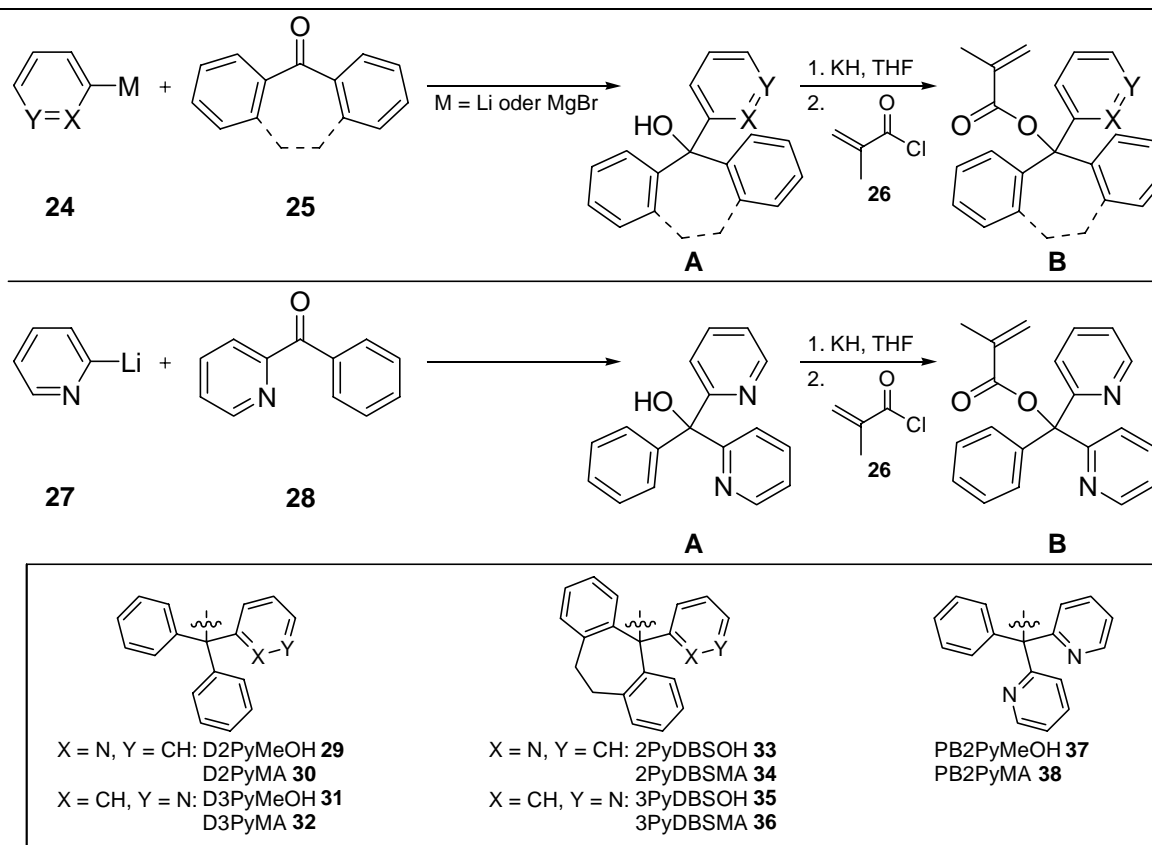


Schema 2-1: Gangselektive anionische Polymerisation von Tritylmethacrylat **23**.

Das Polymer **poly-23** zeigte sehr hohe optische Aktivität ($[\alpha]_D^{25} = +245$), obwohl Vinylpolymere aus achiralen Monomeren keine optische Aktivität zeigen sollten.^[29] Folglich wurde die optische Aktivität auf eine durch die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen stabilisierte einhändig helikale Konformation, die während der Polymerisation durch den Ligand induziert wurde, zurückgeführt.^[20]

Besonders interessant für das Projekt dieser Arbeit sind die später von Y. Okamoto et al. untersuchten Polymere, die innerhalb der Seitengruppe Pyridin-Substituenten enthalten. Damit werden Donorfunktionen in die Polymere eingebracht, die zur Komplexierung von Übergangsmetallen verwendet werden könnten. Die Synthese der Monomere wurde üblicherweise in zwei Schritten durchgeführt, die in Tabelle 2-1 gezeigt sind.

Tabelle 2-1: Herstellung Pyridin-substituierter Methacrylate.



Name	A	Ausbeute [%]	B	Ausbeute [%]
D2PyMA	29	52 ^[30]	30	47 ^[23]
D3PyMA	31	47 ^[31]	32	11 ^[31]
2PyDBSMA	33	68 ^[32]	34	36 ^[32]
3PyDBSMA	35	88 ^[27]	36	49 ^[27]
PB2PyMA	37	50 ^[33]	38	37 ^[33]

Zunächst wurden durch Addition eines metallierten funktionalisierten Aromaten **24** bzw. **27** an ein entsprechendes Diarylketon **25** bzw. **28** die Triarylmethylalkohole **A** in Ausbeuten zwischen 47% und 88% hergestellt. Diese wurden durch Deprotonierung und Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid **26** in moderaten Ausbeuten zwischen 11% und 49% zu den Monomeren **B** verestert.

Y. Okamoto et al. untersuchten die Polymerisation dieser Monomere. Als Maß für die Qualität des Polymers wurden der DP (*degree of polymerisation* = mittlere Kettenlänge), der PDI (*polydispersion index* = Molekulargewichtsverteilung), die Triadentaktizität sowie der Drehwert in Lösung herangezogen. Übliche Werte für den DP liegen bei ca. 35 – 45 Monomereinheiten. Längere Ketten zeigen ein Zurückbleiben größerer Mengen Oligomer an, die nicht für die Polymerisation zur Verfügung standen. Der PDI sollte möglichst nahe an eins liegen, wobei Werte bis ca. 1.1 ein gutes Polymerisationsergebnis anzeigen. Die Polymerketten sollten rein isotaktisch (*mm* > 99%) konfiguriert sein und einen hohen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} > 300$ aufweisen.

Zunächst fanden Y. Okamoto et al. heraus, dass D2PyMA **30** mit dem bisher verwendeten Initiatorsystem keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Daher optimierten sie die Polymerisationsparameter an diesem Beispiel.^[34-38] So fanden sie heraus, dass die besten Resultate bezüglich Kettenlänge und Ausbeute mit deprotoniertem *N,N'*-Diphenylethylen-diamin **39** als Nukleophil bei -78°C in Toluol erhalten werden.^[36] Bei Untersuchungen mit 22 verschiedenen zweizähligen chiralen Liganden erwies sich PMP **40** als das für diese Polymerisation am besten geeignete Additiv,^[38] weshalb das in Tabelle 2-2 gezeigte Protokoll als Standardprotokoll etabliert wurde.

Tabelle 2-2: Gangselektive anionische Polymerisation der Triarylmethylmethacrylate.

B

poly-B

DPEDA 39

(+)-PMP (S)-40

R =

TrMA **23**

X = N, Y = CH: D2PyMA **30**
X = CH, Y = N: D3PyMA **32**

X = N, Y = CH: 2PyDBSMA **34**
X = CH, Y = N: 3PyDBSMA **36**

PB2PyMA **38**

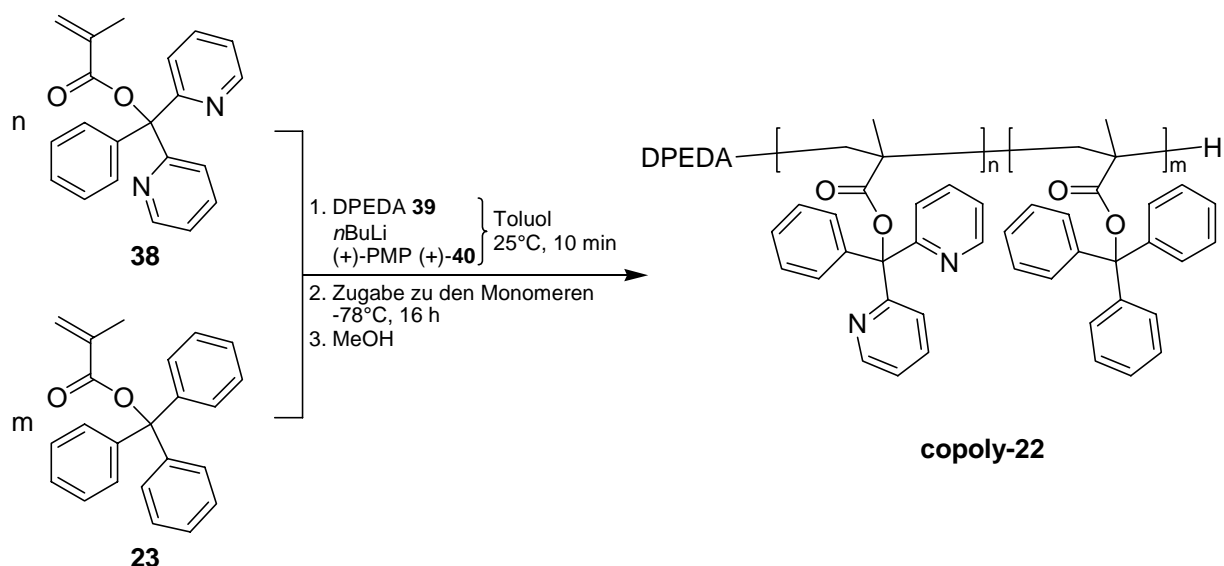
B	[M] / [I] ^[a]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	DP	PDI	% <i>mm</i>	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_{365}^{25}$
23 ^[39]	20	3	94 ^[b]	39	1.12	> 99	+334	-- ^[d]
30 ^[35]	20	3	100 ^[c]	30	1.08	-- ^[d]	-- ^[d]	+1406
32 ^[31]	20	24	95 ^[c]	40	1.07	> 99	+231	+918
34 ^[32]	20	3	95 ^[b]	43	1.10	> 99	+468	+1755
36 ^[27]	20	-- ^[d]	72 ^[c]	46	1.07	> 99	+425	+1601
38 ^[33]	20	24	94 ^[c]	73	1.58	97	-- ^[d]	+1355

^[a]Äquivalente Monomer pro Initiatoräquivalent. ^[b]In Benzol / Hexan unlöslicher Anteil. ^[c]In MeOH unlöslicher Anteil. ^[d]In der Literatur ist kein Wert angegeben.

Nach diesem Protokoll wurden erfolgreich Polymere von TrMA **23**, der Pyridylderivate D2PyMA **30**,^[35] D3PyMA **32**,^[31] 2PyDBSMA **34**^[32] und 3PyDBSMA **36**^[27] sowie des mit zwei Pyridin-Substituenten versehenen PB2PyMA **38**,^[33] dieses jedoch nicht rein isotaktisch, hergestellt.

Alle Polymere wiesen direkt nach dem Auflösen hohe optische Aktivität auf, jedoch waren die Helices der nicht verbrückten Pyridin-substituierten Derivate **poly-30**, **poly-32** und **poly-38** nicht stabil, so dass der Drehwert mit der Zeit zurückging oder sogar negative Werte annahm.^[31, 33, 37] Dies wurde auf Helix-Helix-Übergänge bis zum Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den beiden Helixgangrichtungen, die sogenannte Stereomutation^[37] oder auch Mutarotation,^[33] zurückgeführt. Kleine positive oder negative Drehwerte nach der Racemisierung wurden auf das Vorhandensein stereogener Zentren an den Enden der Polymerkette zurückgeführt.^[33] Der Drehwert von **poly-38** geht besonders rasch zurück, bereits nach acht Stunden ist die Helix vollständig racemisiert, wohingegen Poly-D2PyMA **poly-30** nach 24 Stunden noch einen halb so großen Drehwert aufweist wie direkt nach dem Auflösen. Dieser Unterschied in der Racemisierungsgeschwindigkeit wurde zum einen auf die unterschiedliche Größe von Pyridyl- und Phenyl-Substituenten zurückgeführt, was auch den raschen Rückgang des Drehwertes von **poly-32** erklärt. Zum anderen wurde die Flexibilität der Seitengruppen hierfür verantwortlich gemacht. Ein Stickstoffatom in *ortho*-Position, wie dies bei 2-Pyridyl-Derivaten der Fall ist, stabilisiert die Konformation des Triarylpropellers nicht so sehr wie eine sterisch anspruchsvollere CH-Gruppe. Durch diese Flexibilität kann eine solche Seitengruppe leichter in eine Konformation gebracht werden, die insgesamt sterisch weniger Anspruch aufweist als die Gleichgewichtskonformation. Dadurch wird die Stabilisierung der helikalen Konformation mit jeder zusätzlichen 2-Pyridyl-Einheit in der Seitengruppe geringer, wie in der Reihe Poly-TrMA **poly-23** > Poly-D2PyMA **poly-30** > Poly-PB2PyMA **poly-38** zu erkennen ist.^[33, 40] Bei den sterisch anspruchsvolleren und wenig flexiblen Dibenzosuberyl-substituierten Polymeren wie Poly-2PyDBSMA **poly-34** und Poly-3PyDBSMA **poly-36** zeigte ein konstant hoher Drehwert eine stabile helikale Konformation an.^[27, 32]

C. Y. Ren et al. entwickelten die Idee, durch statistische Copolymerisation die helikale Konformation der Polymere mit sterisch weniger anspruchsvollen Seitengruppen zu stabilisieren. Es wurde das Monomer **38**, das geringe Helixstabilität im Homopolymer aufweist, mit TrMA **23**, das in der Lage ist, konformationsstabile helikale Polymere zu bilden, copolymerisiert (Schema 2-2).^[40, 41]



Schema 2-2: Statistische Copolymerisation von PB2PyMA **38** mit TrMA **23**.

Unter Ausnutzung polymerspezifischer kooperativer Effekte gelang es, einhändig helikal-chirale Copolymere herzustellen, deren Drehwerte ebenso konstant blieben wie der des Homopolymers von **23**.^[40] Es zeigte sich, dass die Helix-Stabilität vom Comonomer mit der höheren Stabilität vorgegeben wird, da auch ein Copolymer aus PB2PyMA **38** und D2PyMA **30** einen Rückgang des Drehwertes aufweist, der dem von **poly-30** ähnlich ist.^[40] Mit dieser Methode lassen sich auch stabile einhändig helikale Polymere von Monomeren gewinnen, die als Homopolymer instabile Polymerketten aufbauen.

2.1.2 Einfluss des sterischen Anspruchs der Seitengruppe

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits beschrieben, sind der sterische Anspruch und die Flexibilität der Seitengruppe entscheidend für die Stabilität der helikalen Konformation des Polymethacrylats. Y. Okamoto et al. führten daher Untersuchungen zur Abhängigkeit des Polymerisationsergebnisses von der Größe der Seitengruppen durch. Sie stellten die in Abbildung 2-1 gezeigten Monomere her und unterwarfen sie den Bedingungen der anionischen Polymerisation.

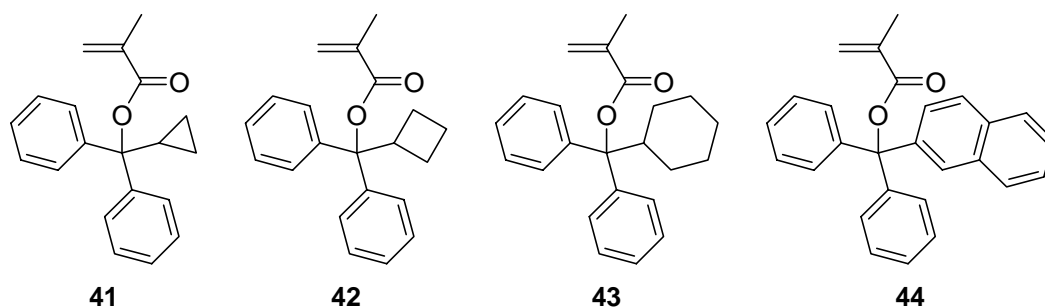


Abbildung 2-1: Methacrylate mit variablem sterischem Anspruch in der Seitengruppe.

Cyclopropyldiphenylmethacrylat **41**, das kleinste der untersuchten Methacrylat-Monomere, konnte unter den Standardbedingungen zwar polymerisiert werden, jedoch waren die Polymerketten mit lediglich 28% *mm*-Triaden nur wenig isotaktisch. Die Cyclopropyl-Gruppe ist offensichtlich zu klein, um die während der Polymerisation nötige Selektivität zu erreichen.^[42] Bei der Polymerisation des sterisch etwas anspruchsvolleren Cyclobutyldiphenylmethacrylats **42** wurde zwar mit einem Anteil von 66% *mm*-Triaden eine bessere Selektivität während der Polymerisation erreicht, jedoch wies das Polymer keine signifikante optische Aktivität auf.^[43] Die Cyclobutyl-Gruppe ist demnach für eine selektive Polymerisation ebenfalls nicht groß genug. Das Cyclohexyl-Derivat **43** konnte fast rein isotaktisch (98% *mm*-Triaden) polymerisiert werden. Das Polymer wies direkt nach dem Auflösen mit $[\alpha]_{365}^{25} = +758$ einen relativ hohen Drehwert auf, der jedoch bei 60°C rasch abnahm. Nach 20 Stunden erreichte die optische Aktivität einen stark negativen Wert von $[\alpha]_{365}^{60} = -480$, was durch einen Wechsel des Drehsinns der helikalen Konformation hervorgerufen wurde.^[42] Y. Okamoto et al. führten dies auf das Vorliegen diastereomerer und energetisch unterschiedlicher Helices zurück, da kurzkettige Polymere noch nicht die Bedingung einer unendlich langen Polymerkette erfüllen. Der Cyclohexyl-Substituent ist also genügend groß, um die benötigte Selektivität während der Polymerisation zu erreichen. Jedoch ist die im Vergleich zum Phenylring größere Flexibilität des Cyclohexylrings für eine geringere Stabilisierung der helikalen Konformation verantwortlich.

Um die maximale Größe der Seitengruppen zu ermitteln, wurde das 2-Naphthylderivat **44** hergestellt und polymerisiert. Nach 5 Tagen Polymerisationszeit konnte quantitativ ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 50 Monomereinheiten isoliert werden, welches einen Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +378$ aufwies.^[44] In der Publikation fand sich jedoch keine Angabe zur Taktizität und Stabilität der helikalen Konformation. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Seitengruppe sollte der Drehwert jedoch über einen längeren Zeitraum stabil sein.

In Abbildung 2-2 sind einige von Y. Okamoto et al.^[45] bzw. C. F. Chen et al.^[46] untersuchte Methyl- und Chlor-substituierte Derivate von Tritylmethacrylat **23** abgebildet.

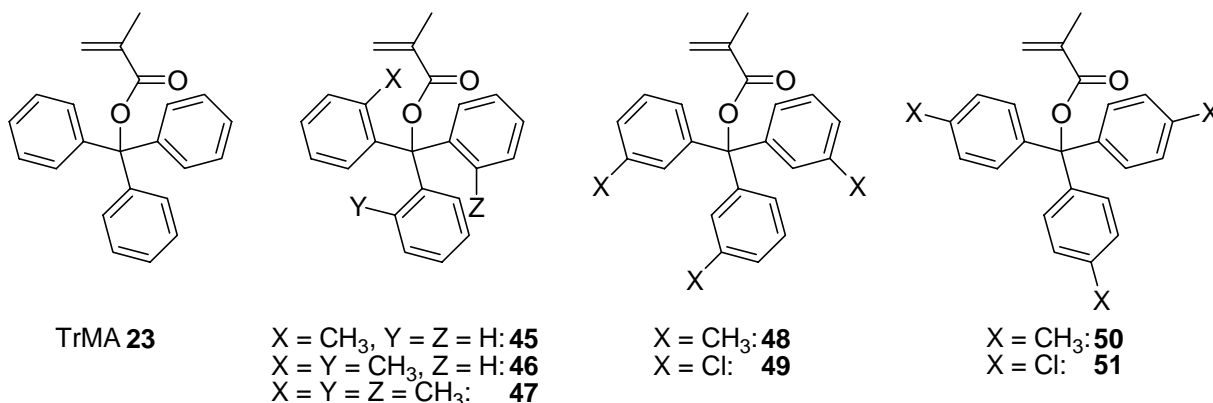


Abbildung 2-2: Methyl- und Chlor-substituierte Methacrylate.

Wurde wie in **45** eine Methylgruppe in *ortho*-Position eines Phenyl-Substituenten eingebracht, so hatte dies nur geringen Einfluss auf die Polymerisationsergebnisse. Wurde ein zweiter Phenylring in *ortho*-Position mit CH_3 substituiert (**46**), so konnte die Polymerisation nicht mehr selektiv isotaktisch geführt werden, und die Ausbeute wurde deutlich geringer. Ein dritter Methylsubstituent in *ortho*-Position des dritten Aromaten (**47**) führte zum vollständigen Reaktivitätsverlust des Monomers in der Polymerisationsreaktion. Dieser Effekt wurde von C. F. Chen auf die nicht mehr gegebene Flexibilität der Triarylmethyl-Einheit und die durch die Substituenten veränderten Torsionswinkel der Aromaten zueinander zurückgeführt.^[46]

Setzte man das dreifach in *meta*-Position methylierte Methacrylat **48** zur Polymerisation ein, so waren die Polymerisationsergebnisse vergleichbar mit denen von unsubstituiertem TrMA **23**.^[45] Da sich dieses Monomer elektronisch kaum von **47** unterscheidet, die *meta*-Substituenten allerdings den Torsionswinkel der Aromaten kaum beeinflussen dürften, unterstützt dies die Vermutung von C. F. Chen. Wurden an Stelle der *meta*-Methyl-Gruppen Chlor-Substituenten eingebracht (**49**), so veränderten sich die Polymerisationsergebnisse ebenfalls nicht,^[45] was zeigt, dass elektronische Effekte offenbar weniger Einfluss auf die Polymerisation haben als sterische.

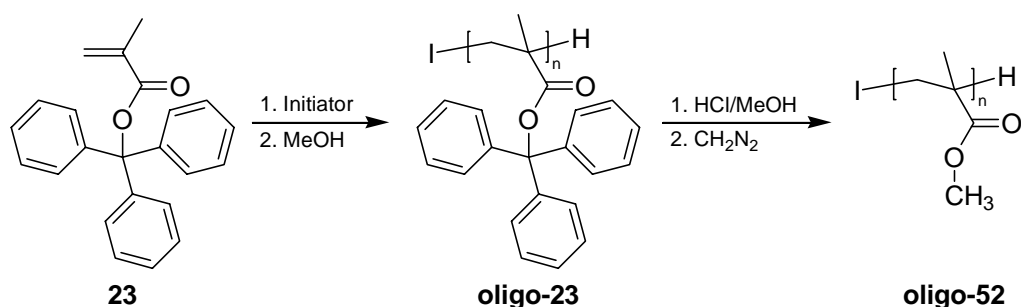
Besonders überraschend war die Beobachtung, dass weder das dreifach in *para*-Position methylierte Monomer **50**^[46] noch das dreifach chlorierte Derivat **51**^[45] polymerisierbar ist. Man erhält kein bzw. wenig kurzketziges Polymer. C. F. Chen et al. führten dies auf den gestiegenen Raumanspruch der Seitengruppe zurück, was bei *meta*-Substitution nicht gegeben ist. Hier können die Substituenten durch Verdrehen innerhalb des Propellers „versteckt“

werden, so dass sich der Raumanspruch im Vergleich zu TrMA **23** nicht verändert.^[46] Durch Copolymerisation von **51** mit TrMA **23** gelang es Y. Okamoto et al. allerdings, das dreifach in *para*-Position chlorierte Monomer zu polymerisieren, jedoch war nur eine geringe optische Aktivität zu beobachten.^[45] Diese Ergebnisse zeigen, dass *ortho*- und *para*-substituierte Methacrylate keine optimalen Monomere für die anionische Polymerisation sind, allerdings die Reaktivität durch Copolymerisation der Monomere gesteigert werden kann.

2.1.3 Strukturuntersuchungen an sterisch überfrachteten Polymethacrylaten

In der Literatur sind keine Untersuchungen bekannt, die die dreidimensionale Struktur eines helikal-chiralen Polymethacrylats mit sterisch überfrachteten Triarylmethyl-Seitengruppen durch Experimente wie Röntgenstrukturanalyse oder NMR-Messungen bestimmen. Die einzige direkte Veranschaulichung der Geometrie ist die von M. Vacatello et al. durch Kraftfeldrechnungen ermittelte mögliche Struktur eines hexameren Tritylmethacrylats **hexa-23**.^[47] Man fand eine helikale Konformation mit 3.6 Monomereinheiten und einer Ganghöhe von 2.0 Å pro Helixwindung. Y. Okamoto et al. zeigten in einem Übersichtsartikel ein Modell eines Polymers, machten jedoch weder Angaben, wie diese Struktur entstand, noch gaben sie geometrische Daten wie Abstände, Torsionswinkel oder Ganghöhe an.^[21]

Alle weiteren direkten Strukturuntersuchungen bestimmten die Konfiguration von Methylmethacrylaten. Zur Untersuchung der Relativ- und Absolutkonfiguration innerhalb des Polymerrückgrates wurden gezielt Oligomere, meist von TrMA **23**, synthetisiert und anschließend zum Oligo-Methylmethacrylat **oligo-52** umgeestert (Schema 2-3).



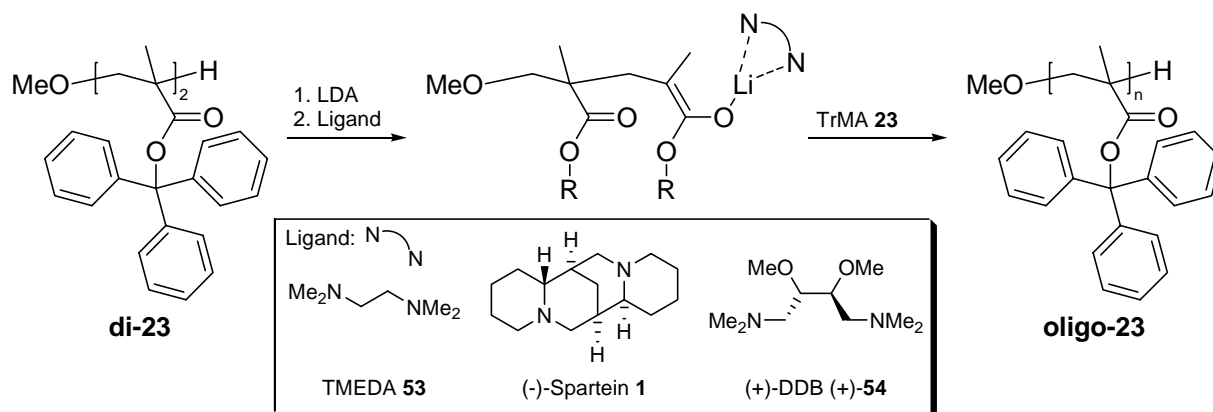
Schema 2-3: Oligomerisierung von TrMA **23** und anschließende Umesterung zum Methylester **oligo-52**.

Zwei Beispiele, die anhand der gewonnenen Ergebnisse Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus zulassen, sollen an dieser Stelle erwähnt werden. Y. Okamoto et al. variierten das Monomer-zu-Initiator-Verhältnis für die Polymerisation. Die hierdurch erhaltenen Oligomerenmischungen wurden nach Kettenlänge, Relativ- und Absolutkonfigura-

tion getrennt.^[39] Es zeigte sich, dass Oligomere mit zwei, drei, fünf, sechs, sieben und acht Monomereinheiten isoliert werden konnten. Tetramere waren nicht zugänglich, was auf die erste vollständige Windung der Helix und einen damit verbundenen Reaktivitätsgewinn bei vier Einheiten im Anion zurückgeführt wurde. Nach acht Einheiten ist die zweite Windung komplett, und länger-kettige Oligomere reagieren rasch bis zum vollständigen Verbrauch des zur Verfügung stehenden Monomers, weshalb keine Oligomere im Bereich von acht bis 20 Einheiten gefunden wurden. Die Analyse der Relativkonfiguration der Zentren innerhalb der einzelnen Oligomere ließ den Schluss zu, dass nur die Oligomere mit ausschließlich *meso*-Diaden, also rein isotaktische Oligomere, weiter reagieren können und solche mit Fehlern in der Kette zurückbleiben. Dies erklärt auch die hohe Selektivität während der Reaktion („Helixkontrollmechanismus“^[48]).

Die Bestimmung der Absolutkonfiguration gelang durch Vergleich mit auf anderem Wege synthetisierten Dimeren gegebener Absolutkonfiguration. Wurde (+)-PMP (+)-**40** als Ligand während der Oligomerisation verwendet, so konnten ausschließlich (*S*)-konfigurierte Zentren innerhalb der Oligomerkette nachgewiesen werden.

G. Wulff et al. isolierten durch Kristallisation der dimeren Methacrylsäure und anschließende Veresterung alle vier Stereoisomere des dimeren Tritylmethacrylats **di-23** und setzten diese als Initiator für die Polymerisation ein (Schema 2-4).^[49] Als Initiator für die Gewinnung von **di-23** wurde hier Natriummethanolat verwendet.



Schema 2-4: Tritylmethacrylat-Dimere **di-23** als Initiator für die Polymerisation.

Nach Deprotonierung des Kettenendes mit LDA wurde TMEDA **53** als achiraler oder (-)-Sparteine **1** bzw. eines der beiden Enantiomere von 2,3-Dimethoxy-1,4-bis-(dimethylamino)butan (DDB) **54** (gezeigt ist das rechtsdrehende Enantiomer) als chiraler Ligand zugegeben. Anschließend wurde zusätzliches Monomer **23** zugegeben und die Polymerisationsergebnisse verglichen. Es zeigte sich, dass die Selektivität der Polymerisation nicht allein

vom Ligand abhängt. Vielmehr spielt eine Kombination im Sinne von „matched“ oder „mismatched“ zwischen den bereits gebildeten Stereozentren im Oligomer und dem chiralen Liganden die entscheidende Rolle. Bei Verwendung von TMEDA **53** erhielten sie beim Einsatz eines der beiden Enantiomere des Dimers **di-23** einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -120$. Beim Einsatz des anderen Enantiomers betrug der Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +120$. Dies zeigte, dass die Absolutkonfiguration des ersten gebildeten Zentrums im Rückgrat bereits in der Lage ist, die Selektivität der Polymerisationsreaktion vorzugeben. Anschließend setzten sie die beiden Enantiomere jeweils unter Zusatz von (-)-Sparteïn **1** um und erhielten Drehwerte von $[\alpha]_D^{20} = +313$ bzw. $[\alpha]_D^{20} = +277$. Hier ist die Ligandenkontrolle stark ausgeprägt, so dass lediglich die Qualität der Stereoselektion im „mismatched“-Fall zurückgeht.

Wurde jedoch eines der beiden Enantiomere mit den beiden Enantiomeren von DDB **54** umgesetzt, so erhielt man im „matched“-Fall einen hohen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +320$, im zweiten Fall jedoch ein optisch fast inaktives Polymer ($[\alpha]_D^{20} = -32$). Hier wurde die „mismatched“-Situation besonders deutlich. Der Ligand konnte die Selektivität der Polymerisation nicht ausreichend stark beeinflussen, so dass das Polymerisationsergebnis schlecht ausfiel.

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit war die Isolierung jeweils eines diastereomerenreinen Dimers, Trimers und Tetramers von 3PyDBSMA **36** (Abbildung 2-3) durch chromatographische Methoden gelungen.^[24]

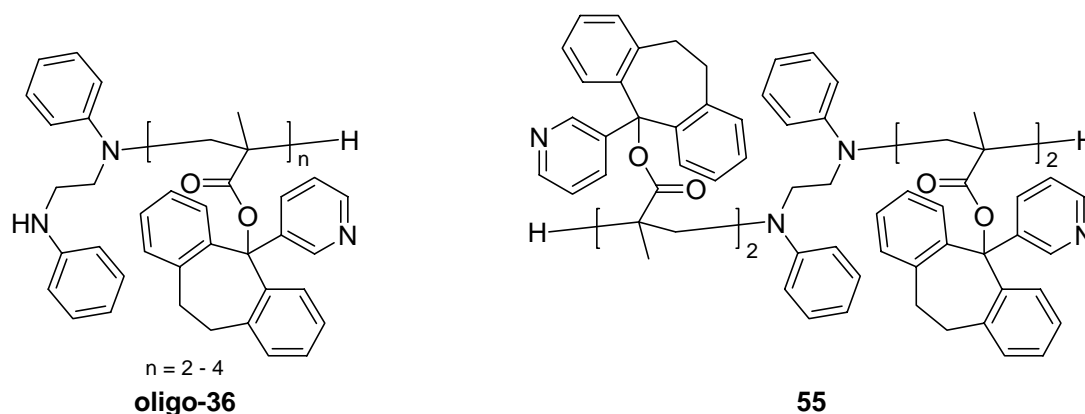


Abbildung 2-3: Oligomere von 3PyDBSMA **36** sowie das unerwünschte Bis-Dimer **55**.

Durch intensive 2D-NMR-Spektroskopie gelang es, die Protonen- und Kohlenstoffsignale des gesamten Rückgrates sowie größtenteils innerhalb der einzelnen Seitengruppen zuzuordnen. Eine solche Zuordnung ist als erster Schritt für eine Bestimmung von Interatomabständen mittels NOESY-Spektroskopie entscheidend, um daraus dann die dreidimensionale Struktur errechnen zu können. Es gelang jedoch nicht, mit den zur Verfügung stehenden Methoden die

Position der jeweiligen Seitengruppe im Oligomer zu ermitteln. Dies scheiterte am mit jeweils fünf Bindungen zu großen Abstand der Protonen auf der einen Seite der Estergruppe zu Kohlenstoffatomen auf der anderen. Dieser Abstand ist für die Ermittlung von ^1H - ^{13}C -Korrelationen in der Regel zu groß.

Es wurde weiterhin der Versuch unternommen, analog zu den Untersuchungen von G. Wulff et al. (s. o.) durch Deprotonierung des Kettenendes und Zugabe des Monomers **36** die Oligomerketten zu verlängern. Es konnte jedoch nur das ebenfalls in Abbildung 2-3 gezeigte Bis-Dimer **55** isoliert werden, das durch Deprotonierung des anilinischen Protons im Initiator und anschließenden Angriff des Amid-Anions an das neue Monomer entstanden sein muss. Es zeigte sich, dass die Methode von G. Wulff et al. nicht mit dem verwendeten Initiatorsystem kompatibel ist.

2.2 Einsatz in der asymmetrischen Katalyse

Im Arbeitskreis Reggelin wurde die Idee entwickelt, helikal-chirale Polymethacrylate als Liganden in asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oder als Organokatalysatoren einzusetzen. Die Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

2.2.1 Phosphan-substituierte Polymethacrylate

Im Rahmen ihrer Dissertation untersuchte M. Schultz^[26] Phosphan-substituierte Methacrylate. Einige dieser Monomere sind in Abbildung 2-4 gezeigt.

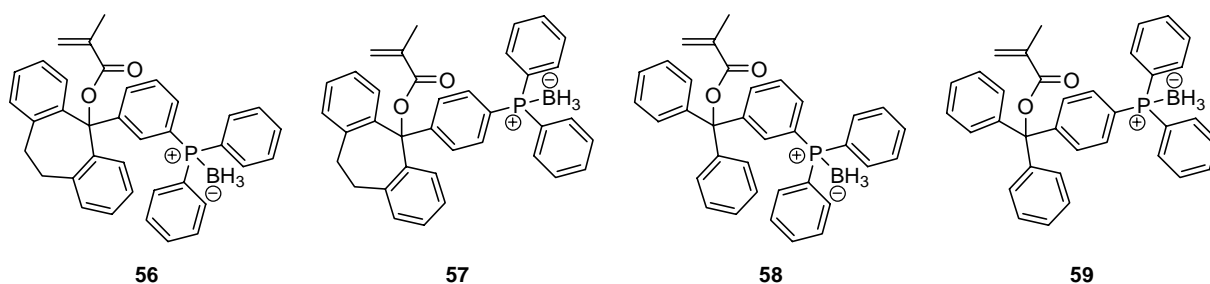


Abbildung 2-4: Von M. Schultz untersuchte Phosphan-substituierte Methacrylate.

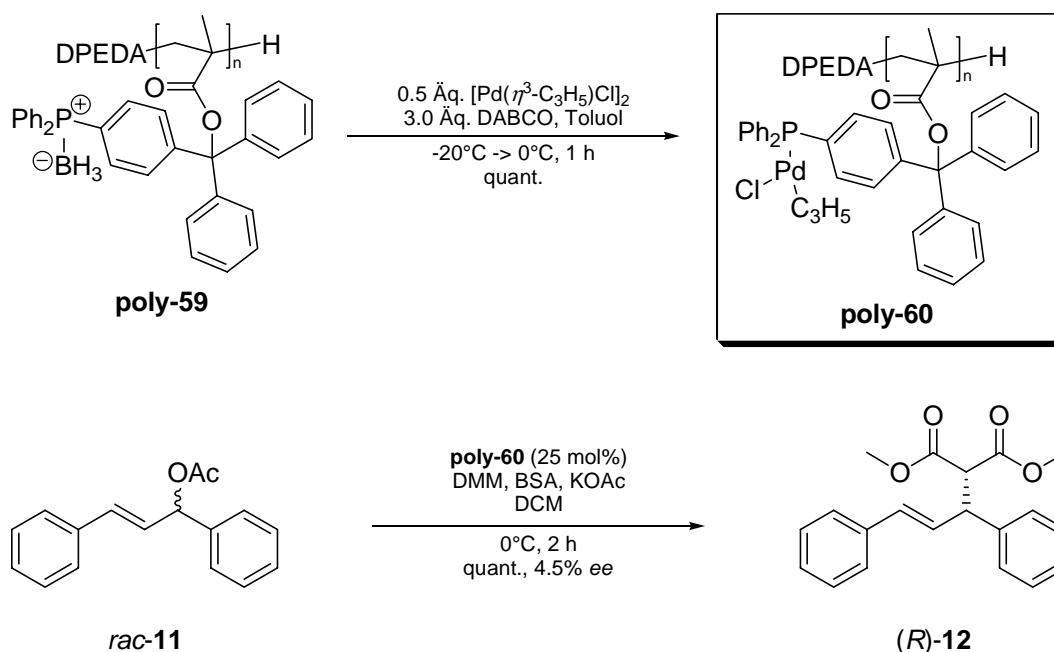
Die Synthese der Monomere **56** - **59** gelang in Ausbeuten von 30% - 72% über jeweils drei Stufen. Nach Umsetzung der sterisch sehr anspruchsvollen Dibenzosuberylate **56** und **57** unter den Standard-Bedingungen für die anionische Polymerisation konnten keine Polymere isoliert werden. Die Monomere wurden stets quantitativ zurück erhalten. Dieses Verhalten wurde auf den zu großen sterischen Anspruch der Seitengruppe zurückgeführt.

Die beiden sterisch weniger gehinderten Methacrylate **58** und **59** konnten nur mit schlechten Ausbeuten in Polymere überführt werden. Das *meta*-substituierte **58** lieferte zwar 2% eines in

Benzol / Hexan unlöslichen Feststoffs mit einer mittleren Kettenlänge von 14 Einheiten, die mit $[\alpha]_D^{20} = +12.5$ geringe optische Aktivität zeigte jedoch das Fehlen einer einhändig helikalen Konformation an. Auch die mit 50% *mm*-Triaden schlechte Stereoselektivität zeigte die Probleme während der Polymerisationsreaktion. Auch diese Probleme wurden auf den hohen sterischen Anspruch der Seitengruppe zurückgeführt.

Die Polymerisation des *para*-substituierten Derivats **59** bei verschiedenen Temperaturen zwischen -78°C und 0°C führte mit bis zu 30% Ausbeute zu in Benzol / Hexan unlöslichen Polymeren. Der Polymerisationsgrad variierte stets zwischen 16 und 19 Einheiten bei engen Molekulargewichtsverteilungen von $\text{PDI} < 1.14$. Die in allen Fällen hohe Isotaktizität von $> 99\%$ *mm*-Triaden zeigt, dass die Reaktion stereoselektiv geführt werden konnte, jedoch war die optische Aktivität der Polymere sehr gering. Der maximal beobachtete Drehwert betrug $[\alpha]_D^{25} = +60$, was ein Zeichen für eine nicht einhändig helikale Konformation ist. Diese Beobachtung wurde von M. Schultz allerdings auf die mit dem sterischen Anspruch der Seitenkette verbundene geringe Flexibilität der aromatischen Substituenten zurückgeführt, die das Ausrichten im Sinne eines Propellers verhindern, was die geringen optischen Aktivitäten hervorruft.

Das Polymer des *para*-substituierten Derivats, **poly-59**, wurde als Ligand in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution eingesetzt (Schema 2-5).^[15]

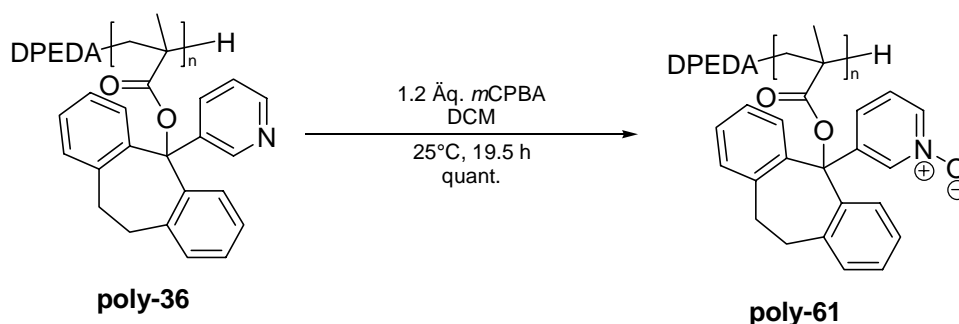


Schema 2-5: Palladium-katalysierte allylische Substitution mit dem Phosphan-substituierten helikal-chiralen Polymethacrylat **poly-59** als Ligand.

Zunächst wurde das Polymer **poly-59** in den polymeren Palladium-Komplex **poly-60** überführt, der anschließend als Katalysator diente. Bei der Umsetzung von DPPA *rac*-**11** mit DMM bei 0°C konnte das (*R*)-konfigurierte Substitutionsprodukt (*R*)-**12** nach zwei Stunden quantitativ erhalten werden. Dies zeigt die hohe katalytische Aktivität des Katalysators. Die geringe Selektivität von 4.5% *ee* wies allerdings darauf hin, dass entweder die helikale Konformation nicht einhändig vorlag, wie auch schon der Drehwert des Polymers vermuten ließ, oder dass der „Chiralitätstransfer“ von der Helix des Rückgrates zum katalytisch aktiven Zentrum nicht gut verlief.

2.2.2 Pyridyl-*N*-Oxid-substituierte Polymethacrylate

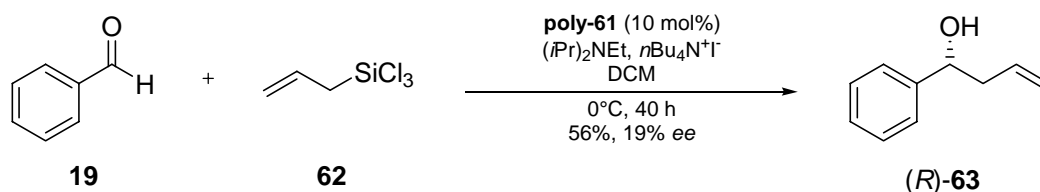
Im Rahmen ihrer Diplomarbeit untersuchte C. Müller^[25] die Eignung von Pyridyl-*N*-Oxid substituierten helikal-chiralen Polymethacrylaten als Organokatalysatoren. Es gelang, das literaturbekannte Poly-(3PyDBSMA) **36** durch Umsetzung mit *m*CPBA in Dichlormethan in quantitativer Ausbeute vollständig zu oxidieren (Schema 2-6).



Schema 2-6: Herstellung von Poly-(3PyDBSMA-NO) **poly-61**.

Ein hoher Drehwert des Polymers **poly-61** von $[\alpha]_D^{25} = +242$ zeigte, dass die helikale Konformation durch die Oxidation nicht beeinträchtigt wurde. Außerdem blieb der Drehwert über 40 Stunden konstant, was die weiterhin vorhandene Stabilität der Helix zeigte. Dies ermöglichte den Einsatz des Polymers als Organokatalysator.

Das *N*-oxidierte Polymer **poly-61** wurde in der in Schema 2-7 gezeigten asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd **19** mit Allyltrichlorsilan **62** eingesetzt.



Schema 2-7: Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd **19** mit **poly-61** als Organokatalysator.

Die Katalysereaktion wurde nach 40 Stunden bei 0°C abgebrochen, und es konnten 56% des (*R*)-konfigurierten Alkohols **63** mit 19% *ee* isoliert werden.^[16]

Dies zeigte die prinzipielle Eignung der Polymere als Organokatalysatoren, jedoch war die Selektivität sehr gering, weshalb es einer Optimierung des Katalysators bedarf.

2.2.3 Pyridin-substituierte Polymethacrylate

Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte M. Holbach^[23] die Eignung Pyridin-substituierter helikal-chiraler Polymethacrylate als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.

Methacrylate mit einer Pyridin-Einheit:

Zunächst wurden die in Abbildung 2-5 gezeigten literaturbekannten, mit einer Pyridineinheit pro Seitengruppe substituierten Polymethacrylate **poly-30**, **poly-32**, **poly-34** und **poly-36** untersucht.

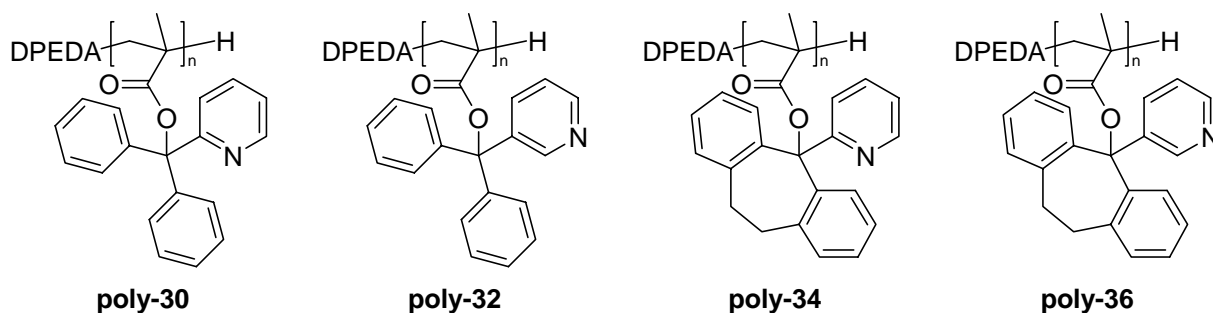
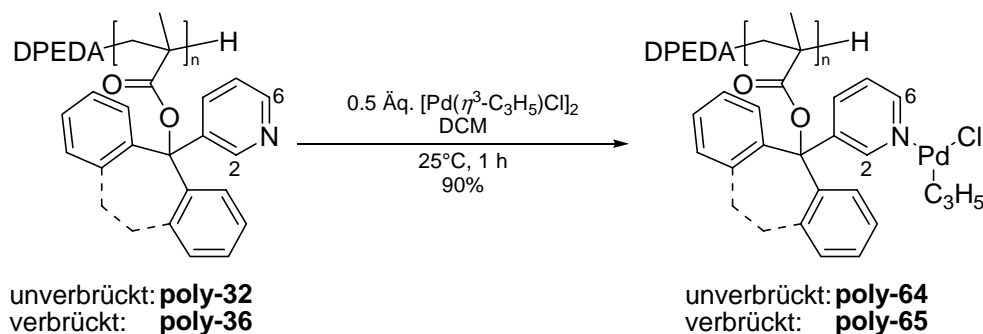


Abbildung 2-5: Einfach Pyridin-substituierte helikal-chirale Polymethacrylate.

Es stellte sich heraus, dass die in 2-Position substituierten Pyridinderivate **poly-30** und **poly-34** wegen der sterischen Abschirmung um das Donor-Atom herum nicht in der Lage sind, Übergangsmetalle zu komplexieren. Die in 3-Position substituierten Derivate **poly-32** und **poly-36** hingegen bilden beispielsweise mit Palladium Komplexe (Schema 2-8).

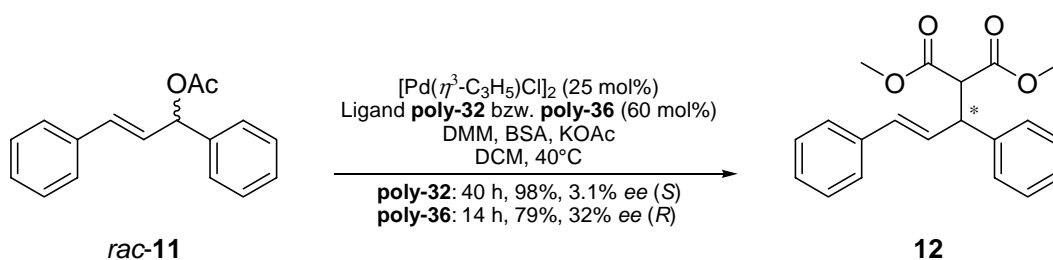


Schema 2-8: Komplexierung von Palladium mit 3-Pyridyl-substituierten Polymethacrylaten.

HSQC-Untersuchungen an **poly-65** zeigten, dass die chemische Verschiebung der dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff-Atome 2 und 6 einen starken Tieffeld-Shift von ca.

148 ppm im freien Polymer zu ca. 151 ppm im Komplex erfuhren, wenn der zugehörige Stickstoff am Palladium koordinierte. Wurde ein zweifacher Überschuss an Pyridin-Einheiten eingesetzt, so blieb ein Teil der Kohlenstoffverschiebungen ohne diesen typischen Tieffeld-Shift. Dies zeigte, dass das Palladium auch beim überschüssigen Einsatz des Liganden jeweils von einem Stickstoff koordiniert wurde.^[14]

Beide Polymer-Komplexe wurden unter den in Schema 2-9 gezeigten Bedingungen als Katalysatoren in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution von DPPA *rac*-**11** eingesetzt.

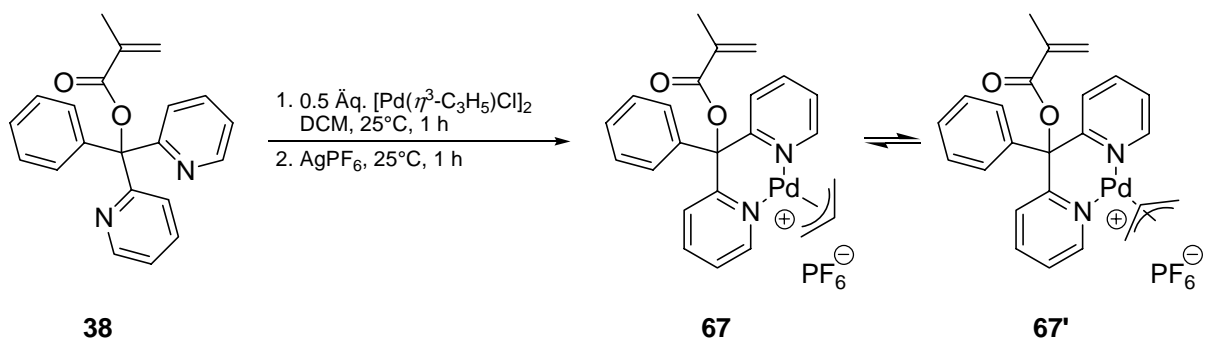


Schema 2-9: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit 3-Pyridyl-substituierten Polymethacrylaten **poly-32** bzw. **poly-36** als Liganden.

Der Komplex des unverbrückten Polymers **poly-32** führte nach 40-stündiger Reaktion mit quantitativem Umsatz zum (*S*)-konfigurierten Produkt (*S*)-**12**. Die Enantioselektivität blieb jedoch mit 3.1% sehr gering, was auf die in Lösung rasch racemisierende helikale Konformation des Polymers zurückgeführt wurde.^[23] Das sterisch anspruchsvollere Derivat **poly-36** mit stabiler helikaler Konformation zeigte unter identischen Reaktionsbedingungen mit 32% *ee* eine weit bessere, aber entgegengesetzte Selektivität bei etwas geringerer Ausbeute.^[14]

Methacrylate mit zwei Pyridin-Einheiten:

Die Reaktivität der Komplexe dieser monodentaten Stickstoff-Liganden ist im Vergleich zu den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Phosphan-Komplexen (quantitativer Umsatz bei 0°C nach zwei Stunden), recht gering. Daher wurden für die weiteren Untersuchungen bidentat komplexierende Polymethacrylate verwendet. Zunächst untersuchte M. Holbach das Komplexierungsverhalten des literaturbekannten Monomers **38** durch Umsetzung mit Allylpalladiumchlorid-Dimer und anschließenden Austausch des Gegenions (Schema 2-10).



Schema 2-10: Komplexierung von Palladium mit PB2PyMA **38**.

Durch ^1H -NMR-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass zwei Spezies des Komplexes **67** bzw. **67'** in Lösung existierten. Die beiden Isomere standen im dynamischen Gleichgewicht, was an Austauschsignalen im NOESY-Spektrum der Substanz zu erkennen war. In beiden Spezies liegt kein freies Pyridin vor, weshalb es sich um die beiden gezeigten Konfigurations-Isomere des Allylteils handeln sollte.^[23]

Auch die in Abbildung 2-6 gezeigte Kristallstruktur konnte angefertigt werden.

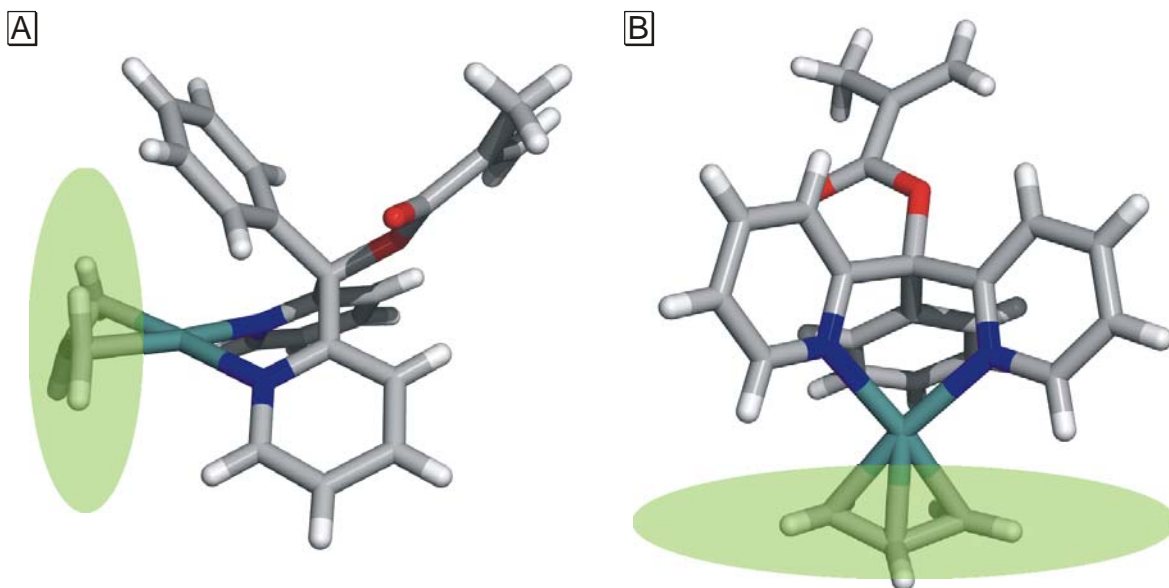
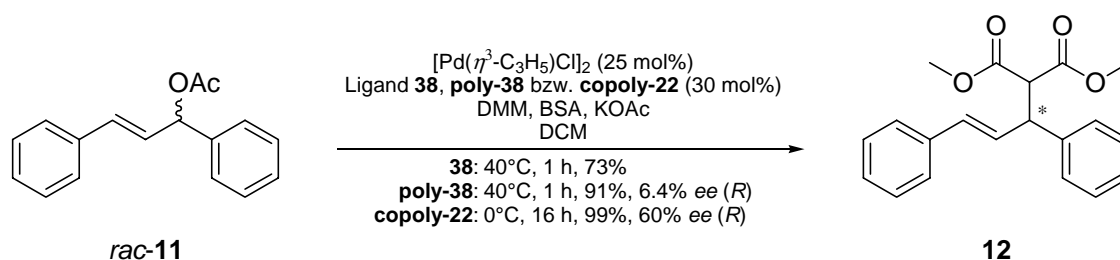


Abbildung 2-6: Kristallstruktur des Palladium-Komplexes **67** (PF_6^- nicht dargestellt);^[23]
A: Seitenansicht, B: Draufsicht, bezogen auf die Koordinationsebene.

Man erkennt auch hier in beiden Darstellungen deutlich die bidentate Komplexierung des Palladiums. Der Allylteil ist sterisch nur von der Rückseite durch das Palladium abgeschirmt. Die beiden elektrophilen Enden des Allyl-Fragments sind sterisch nicht stark abgeschirmt, wie die grün eingefärbten Bereiche zeigen.

Das Monomer **38** und das Homopolymer **poly-38** wurden als Liganden in der in Schema 2-11 gezeigten Testkatalyse eingesetzt.



Schema 2-11: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit Phenyl-bis-2-pyridyl-substituierten (Poly-)Methacrylaten **38**, **poly-38** bzw. **copoly-22** als Liganden.

Wie zu erwarten, war die Aktivität des Katalysators durch die bidentate Komplexierung des Palladiums deutlich erhöht. Beim Einsatz des Monomers **38** zeigte die DC-Kontrolle bereits nach einer Stunde bei 40°C quantitativen Umsatz an. Unter vergleichbaren Bedingungen wie beim monodentat komplexierenden **poly-36** lieferte das Polymer **poly-38** ebenfalls bereits nach einer Stunde quantitativen Umsatz. Allerdings war die Enantioselektivität der Reaktion wegen der nicht stabilen einhändig helikal-chiralen Konformation des Polymers mit 6.4% nicht ausreichend.

Daher wurde anschließend das von C. Y. Ren et al. entwickelte statistische Copolymer **copoly-22** (vgl. Schema 2-2, S. 3) als Ligand verwendet. Durch die erhöhte Stabilität der helikalen Konformation gelang es, die Enantioselektivität der Reaktion auf bis zu 60% zu steigern. Auch die Aktivität des Katalysators blieb erhalten, so dass man nach 16 Stunden bei 0°C das (*R*)-konfigurierte Produkt (*R*)-**12** quantitativ isolieren konnte.^[15] Dies war das bislang beste Ergebnis einer Katalysereaktion mit helikal-chiralen Polymethacrylaten als Quelle der asymmetrischen Induktion.

Dieses Ergebnis zeigte, dass durch Copolymerisation die positiven Eigenschaften verschiedener Monomere, beispielsweise die Komplexierungseigenschaften des bidentaten PB2PyMA **38** und die Stabilisierung der helikalen Konformation durch TrMA **23** in einem Polymer kombiniert und genutzt werden können.

Methacrylate mit Bipyridin-Einheit:

Um die Aktivität des Katalysators weiter zu erhöhen, stellte M. Holbach die in Abbildung 2-7 gezeigten 5-(2,2'-Bipyridin)-substituierten Methacrylate 5BiPyDMA **68** und 5BiPyDBSMA **69** her und untersuchte sie.^[23]

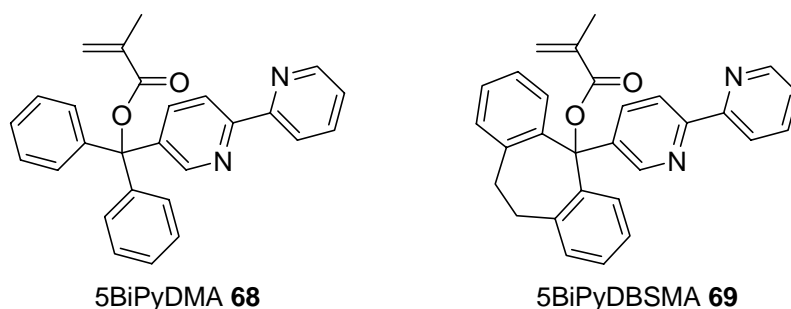
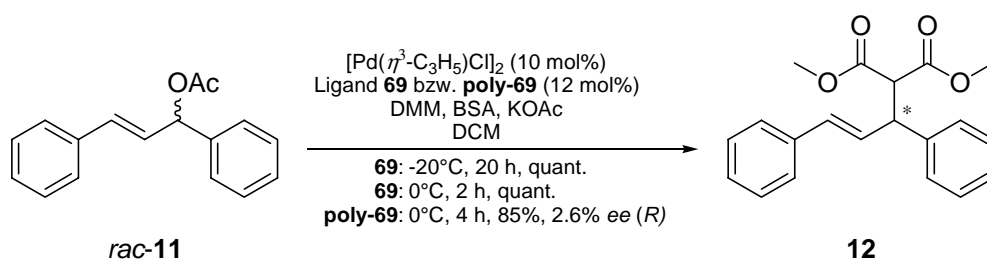


Abbildung 2-7: Von M. Holbach hergestellte 5-(2,2'-Bipyridin)-substituierte Methacrylate **68** und **69**.

Mit beiden Monomeren wurde mit den in Tabelle 2-2, S. 13 gezeigten Standardbedingungen Versuche zur gangselektiven anionischen Polymerisation durchgeführt. Die Polymerisation des nicht verbrückten Derivats **68** gelang mit einer maximalen Ausbeute von 5.5% an in Benzol / Hexan unlöslichem Polymer. Da auch die polymerspezifischen Analysedaten ($DP = 14$, $PDI = 1.33$, 50% *mm*-Triaden und $[\alpha]_D^{25} = +16$) zeigten, dass das Polymer nicht als Ligand geeignet ist, wurde auf einen Einsatz in Testkatalysen verzichtet. Auch eine Copolymerisation von **68** mit TrMA **23** (vgl. Schema 2-2, S. 3), die eine Reaktivitätssteigerung für die Polymerisationsreaktion bringen sollte, scheiterte. Dies wurde auf die guten Komplexierungseigenschaften des Monomers zurückgeführt. So könnte ein achiraler, sterisch sehr anspruchsvoller Komplex des Lithium-Gegenions am anionischen Kettenende der Polymerisation mit den beiden Stickstoff-Atomen des Monomers entstehen. Dadurch ist der chirale Ligand PMP **40** verdrängt, so dass die Polymerisation nicht fortschreitet.^[23] Als weiterer Grund für die Probleme während der Polymerisationsreaktion könnte allerdings auch die in Abschnitt 2.1.2, S. 15 beschriebenen negativen Effekte einer Substitution der *para*-Position der Aromaten in der Seitengruppe herangezogen werden, wobei allerdings bisher nur in allen drei *para*-Positionen substituierte Derivate untersucht wurden.

Die Herstellung des Polymers **poly-69** gelang mit 17% Ausbeute. Das Polymer zeigte mit $[\alpha]_D^{25} = +158$ zwar optische Aktivität, bei allerdings geringer Stabilität der helikalen Konformation, obwohl die Selektivität während der Polymerisation mit > 99% *mm*-Triaden gegeben war. Diese geringe Stabilität wurde auf die für diese Polymerklasse sehr kurzen Polymerstränge mit im Mittel 17 Monomereinheiten ($PDI = 1.46$) zurückgeführt.

Trotz der schlechten Polymerisationsergebnisse wurden Komplexe der 5-Bipyridin-substituierten (Poly)-Methacrylate **69** und **poly-69** als Katalysatoren getestet (Schema 2-12).



Schema 2-12: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit Bipyridyl-substituierten (Poly-)Methacrylaten **69** bzw. **poly-69** als Liganden.

Wie erwartet zeigten diese eine deutlich gesteigerte Katalyseaktivität. Wurde das Monomer **69** als Ligand eingesetzt, so konnte das Substitutionsprodukt *rac*-**12** bei Verwendung von 10 mol% Palladium bei -20°C nach 20 Stunden, bei 0°C schon nach 2 Stunden quantitativ erhalten werden. Bei Verwendung des polymeren Liganden **poly-68** und 10 mol% Palladium konnte nach 4 Stunden bei 0°C quantitativer Umsatz zu (*R*)-**12** beobachtet werden. Allerdings war mit lediglich 2.6% *ee* die Selektivität der Reaktion aufgrund der nicht stabilen helikalen Konformation nicht zufriedenstellend.^[23]

Fazit:

Die vorgestellten Ergebnisse von M. Holbach zeigten die prinzipielle Eignung helikal-chiraler Methacrylate als Liganden in asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Diese Ergebnisse sollten als Grundlage für die hier vorliegende Arbeit dienen.

3 NMR-Untersuchungen an Methacrylaten

Die Ergebnisse von M. Holbach^[23] zeigten, dass nicht-verbrückte, bidentat komplexierende Triarylmethyleinheiten in den Seitengruppen der Polymere, wie im Copolymer **copoly-22** (siehe Schema 2-2, S. 15), besser für die asymmetrische Katalyse geeignet sind als die monodentaten, verbrückten Derivate wie Poly-(3PyDBSMA) **poly-36** (siehe Tabelle 2-2, S. 13). Zur Strukturuntersuchung sollten Oligomere solcher Modellverbindungen hergestellt werden, deren aromatische Substituenten nicht verbrückt sind. Trotzdem sollte die Seitengruppe aber einen ausreichenden sterischen Anspruch besitzen, um diastereomerenreine Oligomere erhalten zu können, deren Struktur dann untersucht werden kann. Da die Bis-2-pyridyl-substituierten Polymethacrylate eine weniger stabile helikale Struktur aufweisen als 3-Pyridyl-Derivate,^[31, 40] wurde geplant, ein dem D3PyMA **32** ähnliches Monomer für die Strukturuntersuchung einzusetzen. Die beiden Phenylringe sollten in der *ortho*-Position mit einem sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten versehen werden, der darüber hinaus noch die spektroskopischen Eigenschaften des Aromaten positiv beeinflusst. Ideal wäre z. B. eine Fluor-Substitution: Zum einen ist ¹⁹F ein Spin-1/2-Kern mit 83% relativer Empfindlichkeit verglichen mit Protonen^[50] und somit selbst hervorragend zur NMR-Spektroskopie geeignet. Weiterhin ist eine deutlich größere Dispersion der Protonen- und Kohlenstoffsignale im fluorierten Aromaten gegenüber nicht fluorierten Phenylringen zu erwarten, was gerade bei der hohen Signaldichte in Triaryl-substituierten Oligomeren wichtig ist. Daher fiel die Wahl auf die beiden fluorierten Derivate Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethylmethacrylat **70** und Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethylmethacrylat **71** (Abbildung 3-1).

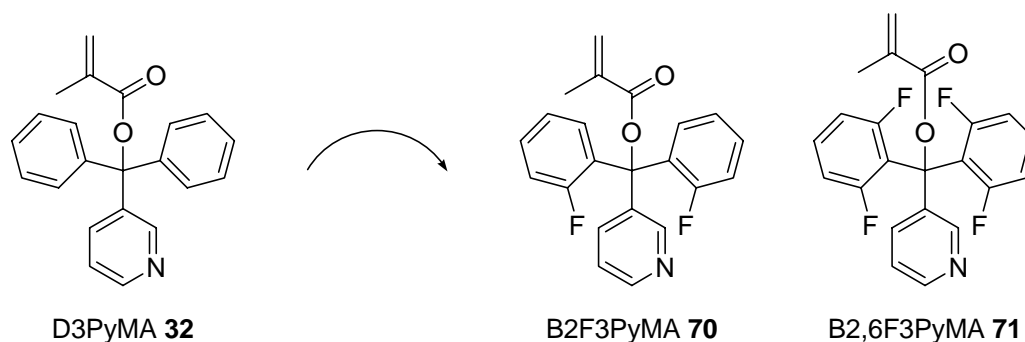


Abbildung 3-1: B2F3PyMA **70** und B2,6F3PyMA **71** als strukturähnliche Derivate von D3PyMA **32**.

In diesem Kapitel wird zunächst die Optimierung der für die NMR-Untersuchung benötigten spektroskopischen Methode an niedermolekularen Modellverbindungen beschrieben, die später an den Oligomeren zum Einsatz kommen soll.

3.1 ADEQUATE-Untersuchungen an niedermolekularen markierten Triarylmethylestern

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ist es bisher nicht gelungen, die für eine NOESY-Untersuchung mit anschließender Berechnung der dreidimensionalen Struktur der Oligomere nötige Zuordnung aller Protonensignale zu erreichen. Dies scheiterte insbesondere daran, dass wegen der geringen Zahl von Protonen innerhalb einer Repetiereinheit keine sequenzielle Zuordnung der Seitengruppensignale zu der Position im Oligomer mit den routinemäßig eingesetzten 2D-Methoden (COSY, HSQC, HMBC) möglich ist. Zwischen Protonen auf einer Seite der Estergruppe und einem Kohlenstoffatom auf der anderen Seite sind in jedem Fall fünf Bindungen vorhanden (Abbildung 3-2).

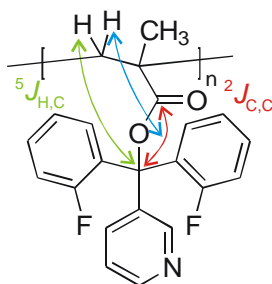


Abbildung 3-2: Mögliche Korrelationen zwischen dem Rückgrat und der Seitengruppe im Oligomer.

Einzigste Ausnahme bildet in diesem Fall das Proton am Kettenende. Hier ist das quartäre Kohlenstoffatom im Zentrum der Seitengruppe vier Bindungen entfernt. Dies führt allerdings in der Regel zu einer für ein Signal im HMBC-Spektrum zu kleinen Kopplung. Daher ist es

nötig, spektroskopische Methoden anzuwenden, die entweder ^{13}C - ^{13}C -Korrelationen über zwei Bindungen (rot in Abbildung 3-2) oder ^1H - ^{13}C -Korrelationen über mehr als vier Bindungen (grün in Abbildung 3-2) hinweg anzeigen.

Da die Kopplung über fünf Bindungen hinweg in der Regel sehr klein ist, kann sie nicht direkt spektroskopisch ausgenutzt werden. Daher sind Methoden anzuwenden, die sich der $^2J_{\text{C,C}}$ -Kopplung bedienen. Dies sind im einfachsten, aber auch unempfindlichsten Fall die Kohlenstoff-angeregten und -detektierten INADEQUATE-Spektren.^[51, 52] Da die zu erwartende Signaldichte im Oligomer für die beiden betroffenen Kohlenstoffe allerdings sehr groß ist, ist es wünschenswert, eine Korrelation zwischen den Protonen der Hauptkette und der Kohärenz zwischen diesen beiden Kohlenstoffen herzustellen (blau in Abbildung 3-2). Außerdem bieten protonenangeregte und -detektierte NMR-Techniken eine um den Faktor 32 größere Empfindlichkeit, verglichen mit direkter ^{13}C -Akquisition.^[53]

Für die gewünschte spektroskopische Information stehen zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden zur Verfügung: Die 2Q HMBC-Technik von O. W. Sørensen et al.^[54] und die n,m -ADEQUATE-Technik (auch HMBC- $^nJ_{\text{C,C}}$ -INADEQUATE) von C. Griesinger et al.^[53] Die beiden Methoden bieten abhängig vom betrachteten System teils identische, teils komplementäre Information, so dass mindestens eine der beiden Techniken zum gewünschten Erfolg führen sollte.

Da im Arbeitskreis bereits aus früheren Zusammenarbeiten Kontakt mit den Autoren bestand wurde zunächst die n,m -ADEQUATE-Technik gewählt. Da es sich hierbei nicht um eine routinemäßig eingesetzte spektroskopische Methode handelt, soll zuerst ein Überblick über alle grundlegenden ADEQUATE-Techniken gegeben werden.

3.1.1 ADEQUATE-Spektroskopie

Routinemäßig wird die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale mit Hilfe von 1D- und einigen 2D-NMR-Spektren (COSY, TOCSY, HSQC, HMBC, HSQC-TOCSY) erreicht. In Abbildung 3-3 sind die jeweiligen Korrelationen dieser 2D-Techniken schematisch gezeigt.

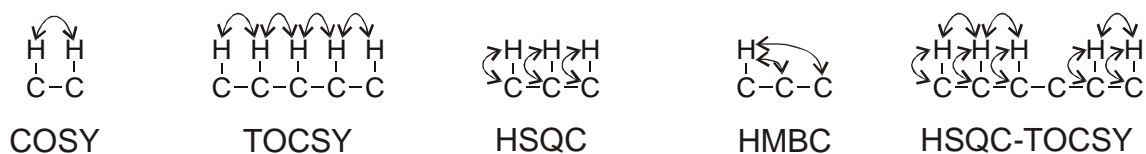


Abbildung 3-3: Routinemethoden der 2D-NMR-Spektroskopie.

Genügen diese Methoden nicht zur vollständigen Charakterisierung, so stehen vier protonen-detektierte ^{13}C - ^{13}C -Doppelquantenkohärenz-spektroskopische ADEQUATE-Methoden zur Verfügung,^[53, 55] deren Kohärenztransfers schematisch in Abbildung 3-4 gezeigt sind.^[56]

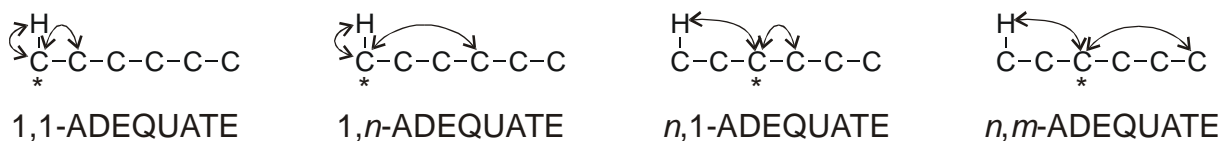


Abbildung 3-4: Kohärenztransfer der vier ADEQUATE-Methoden.^[56] Markiert sind die „Vermittler-Kohlenstoffe“.

Die vier Methoden lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, die sich in der Art des Magnetisierungstransfers von den Protonen zum Kohlenstoff unterscheiden.

Bei der ersten Gruppe, den 1,1- und 1,*n*-ADEQUATE-Spektren,^[55] werden zunächst die protonentragenden Kohlenstoffkerne mittels INEPT als „Vermittler“ (Sternchen in Abbildung 3-4) angeregt. Im Anschluss daran wird die Doppelquantenkohärenz zwischen den Kohlenstoffen ausgebildet, die Magnetisierung auf die Protonen zurücktransferiert und detektiert. Durch Optimierung der Delays innerhalb der Pulssequenz für $^1J_{\text{C,C}} \approx 55 \text{ Hz}$ bzw. $^nJ_{\text{C,C}} = 3 - 11 \text{ Hz}$ werden die beiden Techniken unterschieden. Neuere Varianten bieten die Möglichkeit, durch Refokussierung der ^{13}C -Resonanz die Singlequantenfrequenzen der weiter entfernten Kohlenstoffatome zu detektieren, ohne die Auswertung anhand der Doppelquantenfrequenzen durchführen zu müssen.^[57]

Man erkennt im 1,1-ADEQUATE-Spektrum Korrelationen zwischen kohlenstoffgebundenen Protonen und den diesem Kohlenstoff benachbarten ^{13}C -Atomen, so dass ausschließlich die „Pseudo- $^2J_{\text{H,C}}$ -Korrelation“ zu sehen ist. Dies ermöglicht eine Unterscheidung der im HMBC gemischt auftretenden $^2J_{\text{H,C}}$ - und $^3J_{\text{H,C}}$ -Korrelationen,^[57] die wegen der relativ ähnlichen Kopplungskonstanten im HMBC nicht eindeutig unterscheidbar sind.

1,*n*-ADEQUATE-Spektren zeigen Korrelationen zwischen kohlenstoffgebundenen Protonen und den ^{13}C -Atomen, die von diesem Kohlenstoff zwei bis drei Bindungen entfernt sind. Man kann so also bis zu vier Bindungen weit „sehen“.

Die zweite Gruppe, die *n*,1- und *n*,*m*-ADEQUATE-Techniken,^[53] bedient sich eines HMBC-ähnlichen Auftaktschritts für den Magnetisierungstransfer vom Proton zum „Vermittler-Kohlenstoff“ (Sternchen in Abbildung 3-4), bevor die Doppelquantenkohärenz ausgebildet wird. Bisher gibt es keine refokussierte Variante der *n*,1- und *n*,*m*-ADEQUATE-Technik, so dass immer die Doppelquantenfrequenz der beiden angeregten ^{13}C -Kerne ausgewertet werden muss. Die Unterscheidung der beiden Methoden geschieht wie oben über Optimierung der

Delays auf die Kopplungskonstante für eine oder mehrere Bindungen zwischen den beiden Kohlenstoffen.

Man erkennt im $n,1$ -ADEQUATE-Spektrum Korrelationen zwischen Protonen und jenen Kohlenstoffatomen, die den im HMBC-Spektrum mit dem jeweiligen Proton koppelnden Kohlenstoffen benachbart sind. Es ist also auch hier wieder möglich, bis zu vier Bindungen zu überbrücken.

Um fünf oder sechs Bindungen zu überbrücken, wie das im hier geplanten Fall nötig ist, muss man sich der n,m -ADEQUATE-Technik bedienen. Man kann hiermit Korrelationen zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen ermitteln, die bis zu sechs Bindungen voneinander entfernt sind, sobald ein Kohlenstoff als „Vermittler“ (Sternchen in Abbildung 3-4) zwischen dem Proton und dem weit entfernten Kohlenstoffatom vorhanden ist, das von beiden Atomen jeweils zwei oder drei Bindungen entfernt ist.

Einige Aspekte sind allerdings bei der Anwendung der n,m -ADEQUATE-Spektroskopie zu beachten:

- Die Anzahl der Signale in Spektren protonenreicher Moleküle ist enorm groß, da nicht nur die gewünschten Korrelationen über fünf oder sechs Bindungen hinweg sichtbar sind, sondern auch solche, bei denen der Kohärenztransfer sozusagen hin und zurück stattfindet. So sieht man Signale bei Doppelquantenfrequenzen zwischen dem „Vermittler-Kohlenstoffatom“ (Sternchen in Abbildung 3-4) und einem Kohlenstoffatom zwischen diesem und dem angeregten Proton. So kann es durchaus sein, dass Pseudo- 1J -, 2J -, 3J - und 4J -Kopplungen ebenfalls zu Signalen führen. Daher ist die Methode insbesondere für protonenarme Systeme geeignet, bei denen die herkömmlichen Methoden zu wenig Information liefern.^[56]
- Um die Doppelquantenfrequenz-Spektren auszuwerten, wird die indirekt detektierte Dimension (F1) in der Mitte des Spektrums auf die doppelte Sendefrequenz von ^{13}C bei der Aufnahme kalibriert. Die Signale sind dann bei der Summe der chemischen Verschiebungen der beiden koppelnden Kohlenstoffatome zu erwarten.
- Die Grundbedingung für die Ausbildung der Doppelquantenkohärenz, zwei ^{13}C -Atome im Molekül, ist bei nicht isotoopenmarkierten Substanzen aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung nur bei jedem 10 000. Molekül erfüllt, was die Methode sehr unempfindlich macht. Die gezielte Einführung einer ^{13}C -Markierung an eine Position des Moleküls böte zwei Vorteile: Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von doppelt ^{13}C -beinhaltenden Molekülen wird um den Faktor 100 erhöht. Des Weiteren werden die

Kohärenzen zu dem gezielt markierten Kohlenstoffatom selektiv verstärkt, während alle Kohärenzen zwischen zwei Kohlenstoffen mit natürlicher Isotopenverteilung weiterhin nur wenig Signalintensität aufweisen.

Für die Markierung von oligomeren Methacrylaten bieten sich die beiden in Abbildung 3-2 durch den roten Pfeil verbundenen Kohlenstoffatome an. Um möglichst wenig an der Synthese der Monomere zu verändern, wurde beschlossen, sich auf die Markierung der Carbonylfunktion zu konzentrieren. Dadurch reduziert sich das Syntheseproblem auf die Herstellung ^{13}C -markierten Methacrylsäurechlorids, und für die restlichen Schritte können die Standardvorschriften verwendet werden. Zunächst sollte aber die spektroskopische Methode an niedermolekularen Modellverbindungen getestet und optimiert werden.

3.1.2 Optimierung der spektroskopischen Bedingungen an einer niedermolekularen Modellverbindung

Als niedermolekulare Modellverbindung für eine Repetiereinheit im Oligomer **oligo-70**^{*b} wurde der analoge Pivalinsäureester **72**^{*} gewählt (Abbildung 3-5). An diesem sollten die optimalen Parameter für die geplanten *n,m*-ADEQUATE-Experimente gefunden werden.

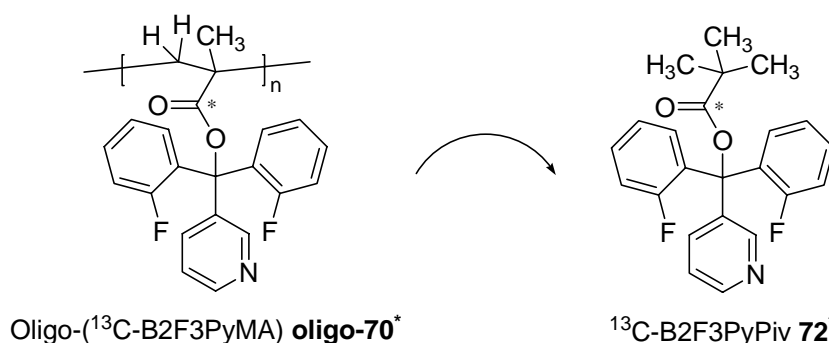


Abbildung 3-5: Repetiereinheit aus der Oligomerkette **oligo-70**^{*} und die Modellverbindung ^{13}C -B2F3PyPiv **72**^{*}.

Der Pivalinsäureester **72**^{*} hat gegenüber dem entsprechenden Methacrylsäureester **70**^{*} als Modellverbindung zwei Vorteile:

- Bei der Synthese des Pivalinsäureesters **72**^{*} besteht nicht die Gefahr einer Polymerisation, was eine höhere Ausbeute verspricht. Außerdem ist die chemische Stabilität vermutlich größer, so dass die Modellverbindung über einen längeren Zeitraum im Lösungsmittel aufbewahrt werden kann, um NMR-Experimente durchzuführen.

^b Mit Stern gekennzeichnete Verbindungsnummern stehen für die an der Carbonylgruppe ^{13}C -markierten Verbindungen.

- Im Oligomer bilden die Methylgruppe und die beiden Methylenheiten zusammen mit dem der markierten Carbonylgruppe benachbarten quartären Kohlenstoffatom eine *tert*-Butyl-ähnliche Einheit. Dies wird durch den Pivalinsäureester **72*** exakt nachgebildet, weshalb die Ergebnisse der *n,m*-ADEQUATE-Experimente direkt auf die Messungen an Oligomeren übertragbar sein sollten.

Um die Synthese mit markierten Substanzen bestmöglich durchführen zu können, sollten zunächst die experimentellen Bedingungen an nicht markierten Verbindungen optimiert werden.

3.1.2.1 Synthese von nicht markierter Pivalinsäure **73**

Als Quelle für den später in das Molekül einzuführenden ^{13}C -markierten Carbonylkohlenstoff bietet sich CO_2 an, welches in situ aus BaCO_3 ($\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ ist die billigste Quelle für ^{13}C) mit konz. Schwefelsäure freigesetzt^[58] und in einer Grignardreaktion mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid **74** umgesetzt werden kann. Als Standardapparatur wurden zwei an die Argon-Line angeschlossene und über eine Glasrohrbrücke verbundene 100 ml Mehrhalskolben verwendet, wobei der rechte Kolben mit einem 25 ml Tropftrichter versehen war (Abbildung 3-6).

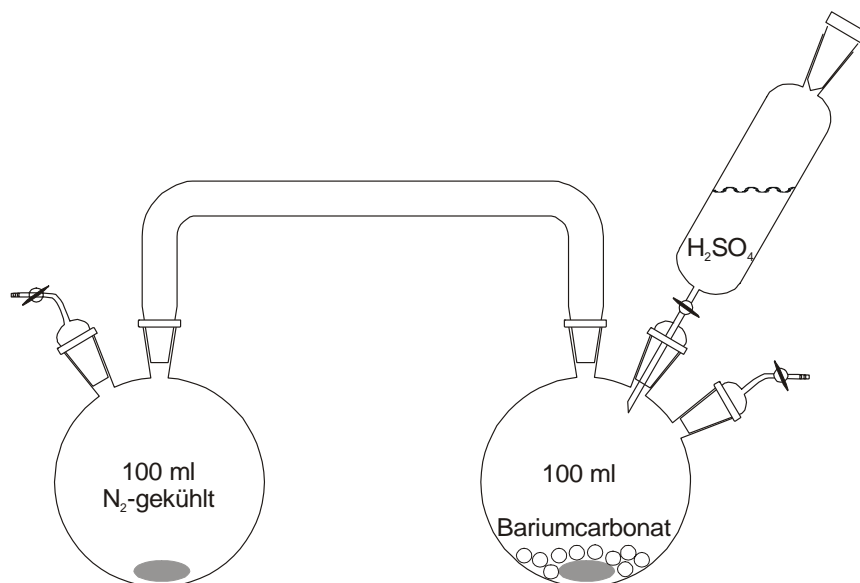
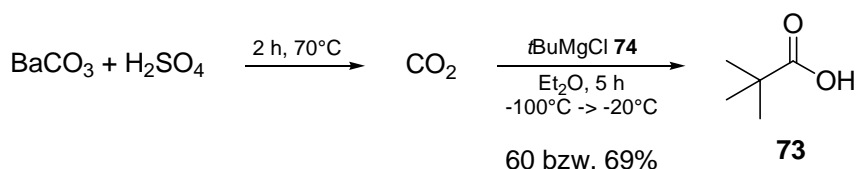


Abbildung 3-6: Standardapparatur für die Freisetzung von CO_2 .

Im rechten Kolben wurde Bariumcarbonat und im Tropftrichter konz. Schwefelsäure vorgelegt. Der linke Kolben diente als stickstoffgekühlte Vorlage für das freigesetzte CO_2 .

Um die in Schema 3-1 gezeigte Umsetzung zu erreichen, ist entweder die Kondensation von CO_2 in eine im linken Kolben der Apparatur vorgelegte Grignardlösung (Variante I) oder die Zugabe der Grignardlösung zu gekühltem CO_2 (Variante II) denkbar.



Schema 3-1: Herstellung von Pivalinsäure **73** aus BaCO_3 und tBuMgCl **74**.

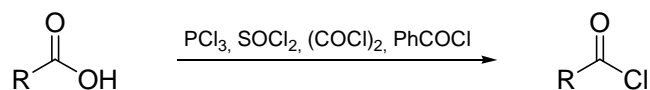
Zur Umsetzung nach Variante I wurden im linken Kolben 2.5 Äquivalente einer Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid **74** in Ether vorgelegt, entgast und mit Stickstoff eingefroren. Nach Einfüllen von BaCO_3 wurde die Apparatur evakuiert und verschlossen. Anschließend wurde die Schwefelsäure langsam zugetropft, um CO_2 freizusetzen und im linken Kolben aufzufangen. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung für fünf Stunden auf -20°C gebracht und anschließend aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung konnte die Pivalinsäure **73** in 60% Ausbeute gewonnen werden.

Für die alternative Variante II wurde nach Vorlegen von BaCO_3 und Kühlen des leeren linken Kolbens mit Stickstoff ebenso verfahren wie bei Variante I. Der linke Kolben wurde nach beendeter Gasentwicklung auf -100°C erwärmt und unter Argon mit einem Septum versehen, um 2.5 Äquivalente der Grignardlösung zuzugeben. Nach Aufarbeitung erhielt man das Produkt **73** diesmal in einer etwas besseren Ausbeute von 69%.

Für die Synthese der markierten Verbindung wurde daher Variante II gewählt (siehe Kapitel 3.1.2.4, S. 41).

3.1.2.2 Synthese des nicht markierten Pivalinsäurechlorids **75**

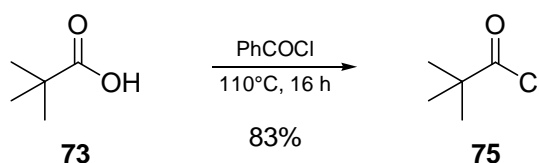
Zur Chlorierung von Carbonsäuren stehen verschiedene Chlorierungsreagenzien zur Auswahl. So können beispielsweise Phosphortrichlorid, Thionylchlorid, Oxalylchlorid^[59] oder Benzoylchlorid^[60] eingesetzt werden (Schema 3-2).



Schema 3-2: Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosphortrichlorid, Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Benzoylchlorid.

Thionylchlorid und Oxalylchlorid sind insbesondere für solche Carbonsäuren geeignet, deren Siedepunkt weit über dem der entstehenden Nebenprodukte liegt. Man kann durch Austreiben von SO_2 und HCl bzw. von CO , CO_2 und HCl das entsprechende Säurechlorid ohne Aufreinigung in der Regel quantitativ und sauber erhalten. PCl_3 und Benzoylchlorid hingegen sind besonders für solche Carbonsäurechloride gut geeignet, deren Siedepunkt der deutlich

niedrigste im Reaktionsgemisch ist. Man kann so das Zielprodukt direkt aus der Reaktionsmischung herausdestillieren. H. C. Brown konnte bei Verwendung von Benzoylchlorid und einer Ansatzgröße von 250 mmol Pivalinsäure **73** das Pivalinsäurechlorid **75** mit 92% Ausbeute isolieren.^[60] Daher wurde diese Variante im für die Markierungsexperimente realistischen Maßstab (ca. 7 mmol Pivalinsäure **73**) in einer Mikrodestillationsapparatur durchgeführt (Schema 3-3).

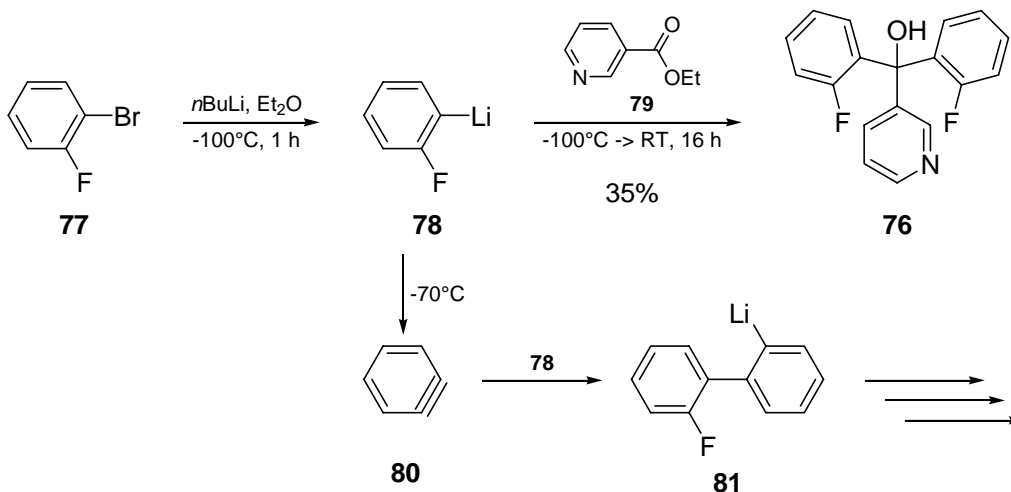


Schema 3-3: Herstellung von Pivalinsäurechlorid **75**.

Bei Verwendung von 2.5 Äquivalenten Benzoylchlorid gelang es nach 16 Stunden bei 110°C, 83% des Chlorids **75** heraus zu destillieren. Dies ist unter Berücksichtigung der geringen eingesetzten Menge eine gute Ausbeute, so dass diese Methode für die Synthese des markierten Pivalinsäurechlorids **75*** gewählt wurde.

3.1.2.3 Synthese des nicht markierten Pivalinsäureesters **72**

Zur Veresterung des Pivalinsäurechlorids **75** musste zunächst der benötigte Triarylmethylalkohol **76** hergestellt werden (Schema 3-4).



Schema 3-4: Synthese von B2F3PyMeOH **76**.

Dies sollte durch eine doppelte nukleophile Addition von 2-Lithiofluorbenzol **78**, was durch einen Halogen-Metallaustausch an 2-Fluorbrombenzol **77** in situ erzeugt wird, an Nicotinsäureethylester **79** geschehen. Aus der Literatur^[61, 62] ist bekannt, dass 2-Lithiofluorbenzol **78** bei Temperaturen > -80°C und längeren Reaktionszeiten teilweise zum Benzin **80** eliminiert,

welches mit weiterem **78** zum Biphenyl **81** weiterreagiert. Daher wurde die Reaktion bei -100°C durchgeführt. Es gelang, den Alkohol **76** in 35% Ausbeute zu isolieren und eine Röntgenstruktur anzufertigen (Abbildung 3-7).

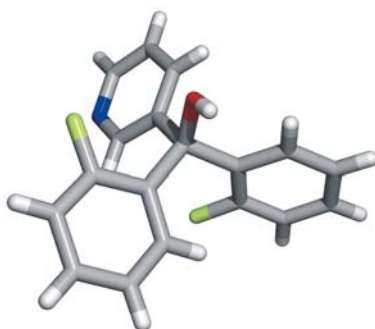
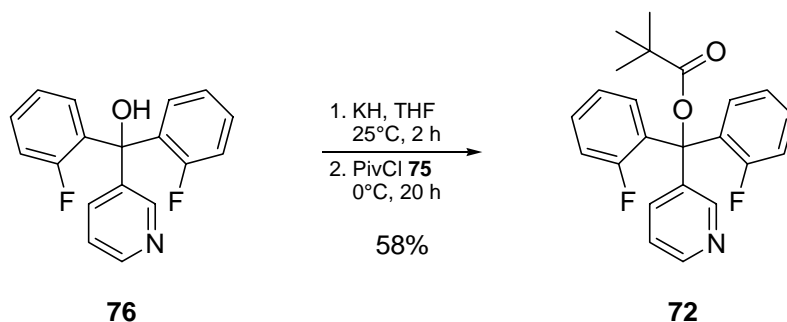


Abbildung 3-7: Kristallstruktur von B2F3PyMeOH **76**.

Man erkennt die beiden Fluor-Substituenten in der *ortho*-Position der beiden Phenylringe, den Stickstoff des Pyridylrings in der 3-Position sowie die typische propellerartige Torsion der Aromaten.

Die in Schema 3-5 gezeigte Synthese des Pivalinsäureesters **72** wurde nach dem von den Methacrylsäureestern bekannten Protokoll durchgeführt. Der Alkohol wurde als leichter zugängliche Komponente im Überschuss eingesetzt.

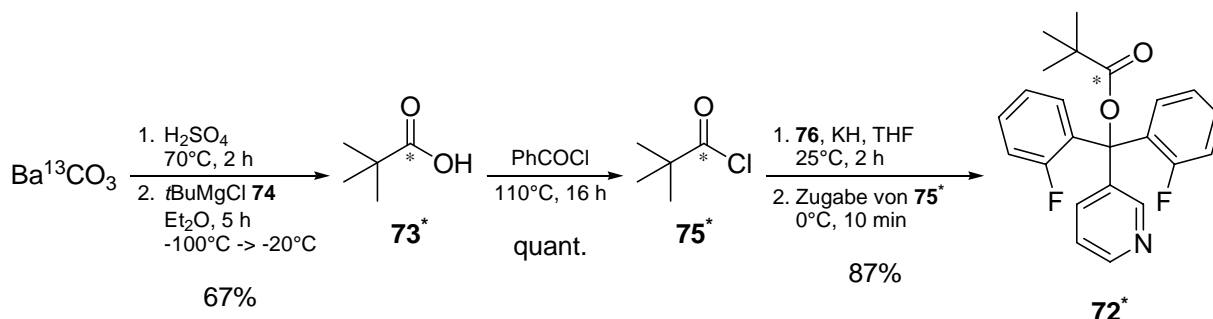


Schema 3-5: Herstellung von Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethyl-pivaloat **72**.

Durch Umsetzung von 1.23 Äquivalenten B2F3PyMeOH **76** mit 4.7 Äquivalenten Kaliumhydrid und anschließender Zugabe des Säurechlorids **75** konnten nach flash-chromatographischer Reinigung 58% des Pivalinsäureesters **72** erhalten werden. Dies zeigte die prinzipielle Übertragbarkeit der Synthesemethode von den Methacrylsäureestern auf die Pivalinsäureester.

3.1.2.4 Synthese des ^{13}C -markierten Pivalinsäureesters 72^*

Die Synthese der markierten Modellverbindung 72^* wurde nach den in den vorangegangenen Abschnitten ausgewählten Protokollen durchgeführt und ist in Schema 3-6 gezeigt.



Schema 3-6: Synthese des ^{13}C -markierten Pivalinsäureesters 72^* .

Die Synthese ging von kommerziell erhältlichem ^{13}C -markiertem Bariumcarbonat aus. Die Freisetzung des $^{13}\text{CO}_2$ mit konz. Schwefelsäure und die anschließende Umsetzung mit dem Grignardreagenz **74** zur ^{13}C -Pivalinsäure 73^* gelang in zufriedenstellender Ausbeute von 67%, die vergleichbar ist mit der bei Verwendung der nicht markierten Verbindung (69%). Die Chlorierung verlief quantitativ, die anschließende Veresterung des Säurechlorides 75^* gelang nach der bewährten Methode mit 87%, so dass der markierte Pivalinsäureester 72^* in 58% über drei Stufen zugänglich war.

3.1.2.5 n,m -ADEQUATE Spektren der Modellverbindung 72^*

Vor Anfertigung der n,m -ADEQUATE Spektren wurden die für die geplante Aufnahme entscheidenden Kopplungskonstanten ermittelt (Abbildung 3-8).

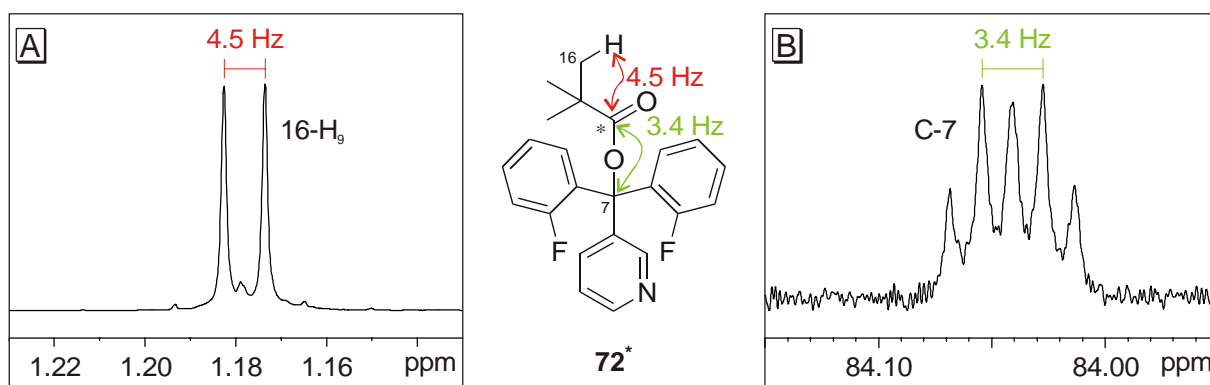


Abbildung 3-8: Ausschnitte aus dem ^1H - (A) und ^{13}C -Spektrum (B) des Pivalinsäureesters 72^* .

Für den Auftaktschritt ist die $^3J_{\text{H,C}}$ -Kopplung zwischen den Protonen der *tert*-Butylgruppe und dem markierten Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe verantwortlich. Im ^1H -NMR-Spektrum

(Abbildung 3-8 A) erkennt man bei 1.178 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 4.5 Hz. Da außer dem Carbonylkohlenstoff keine Kopplungspartner vorhanden sind, muss dies die gesuchte $^3J_{\text{H,C}}$ -Kopplung sein.

Zur Ermittlung der $^2J_{\text{C,C}}$ -Kopplung vom ^{13}C -markierten Carbonyl-C zum zentralen Kohlenstoff der Seitengruppe wurde ein protonenentkoppeltes ^{13}C -Spektrum mit 32813 Scans und einem Relaxationsdelay von zwei Sekunden aufgenommen. In Abbildung 3-8 B ist das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms bei 84.04 ppm gezeigt. Man erkennt eine für ein Dublett von Triplets typische Multiplizität. Das Triplett ($J = 1.8 \text{ Hz}$) rührt von der Kopplung zu den beiden Fluor-Atomen her, während die eingezeichnete Dublett-Aufspaltung von der Kopplung zum Carbonyl-C stammt.

Werden nur die Korrelationen zwischen dem markierten Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und den Kohlenstoffen, die zwei oder drei Bindungen entfernt sind, berücksichtigt, so sind Doppelquantensignale bei ca. 203, 260, 303 und 314 ppm zu erwarten. Dies entspricht jeweils der Summe der Verschiebungen des markierten Carbonyl-Kohlenstoffs und der jeweiligen Kohlenstoffatome. Um den gesamten Signalbereich abzudecken, wurde als Senderfrequenz für Kohlenstoff 135 ppm, als spektrale Breite 150 ppm gewählt. Dadurch konnte der Bereich von $270 \pm 75 \text{ ppm}$, was 195 ppm bis 345 ppm für die Doppelquantenfrequenzen entspricht, analysiert werden, ohne mit gefalteten Signalen konfrontiert zu werden.

Die Messungen wurden mit 25 mg Substanz in 0.6 ml CDCl_3 an einem Bruker DRX-500 mit 5 mm BBI-Probenkopf durchgeführt. Die Delays innerhalb der Pulssequenz wurden auf die zuvor ermittelten Kopplungskonstanten für den gewünschten Magnetisierungstransfer festgelegt. In Abbildung 3-9 ist der Ausschnitt aus dem Spektrum gezeigt, der die stärksten Signale enthält.

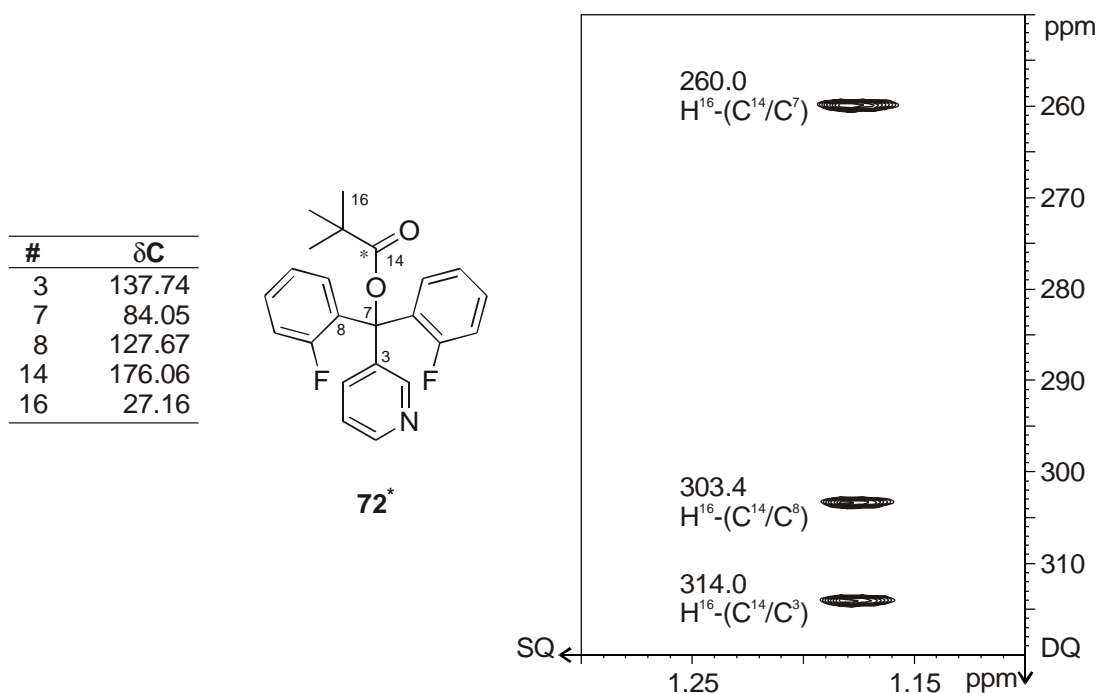


Abbildung 3-9: Ausschnitt aus dem *n,m*-ADEQUATE-Spektrum von **72***. Es wurden 512 t_1 -Inkrementen mit 32 Scans pro Inkrement innerhalb von 8:26 Stunden aufgenommen.

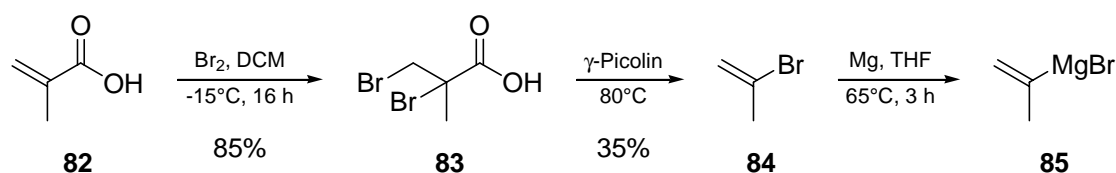
Man kann deutlich die Signale der Korrelationen zwischen dem ^{13}C -markierten Carbonylkohlenstoff und den drei Kohlenstoffatomen im Alkoholteil des Esters erkennen. Bei 203 ppm (nicht abgebildet), was der Doppelquantenverschiebung (C^{14}/C^{16}) entspräche, ist kein Signal vorhanden. Dies kann an den für die Estergruppe optimierten Kopplungsparametern liegen, wodurch die Amplitude der 2J -Korrelation zur *t*Bu-Gruppe klein wird. Da dies allerdings kein für die Zuordnung entscheidendes Signal ist, wurde dies ohne weitere Optimierung hingenommen.

Anhand dieses Experiments konnte gezeigt werden, dass die *n,m*-ADEQUATE-Spektroskopie für die sequenzielle Zuordnung der Seitengruppen in ^{13}C -markierten Oligomeren prinzipiell geeignet ist. Im nächsten Abschnitt wird die Übertragung der Methode auf den ^{13}C -markierten Methacrylsäureester **70*** gezeigt.

3.1.3 ^{13}C -markierter Methacrylsäureester

3.1.3.1 Synthesemethode zum Säurechlorid

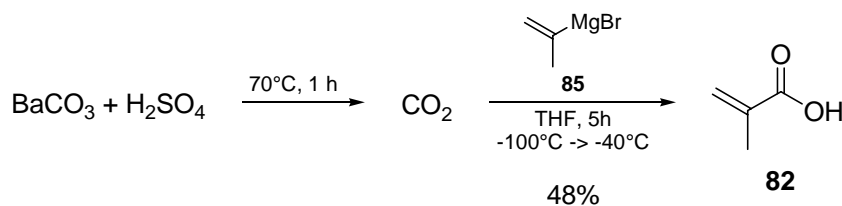
Analog zum ^{13}C -Pivalinsäurechlorid **75*** wurde die Synthese des ^{13}C -Methacrylsäurechlorids **26*** zur Optimierung zunächst mit nicht markierten Verbindungen durchgeführt. Zuerst wurde hierfür die benötigte Grignardlösung über drei Stufen hergestellt (Schema 3-7).



Schema 3-7: Synthese von Isopropenylmagnesiumbromid **85**.

Methacrylsäure **82** wurde nach einer Literaturvorschrift^[63] in 85%iger Ausbeute zur 2,3-Dibromisobuttersäure **83** bromiert und anschließend thermisch mit γ -Picolin als hochsiedender Base in moderaten 35% Ausbeute zu 2-Brompropen **84** eliminiert. Dieses wurde wiederum mit Magnesium in siedendem THF zur Grignardverbindung **85** umgesetzt. Eine Titration der Lösung ergab einen Gehalt von ca. 0.44 mmol/g. Aus der Lösung fielen rasch Kristalle aus, und die zunächst farblose Lösung färbte sich auch bei Lagerung im Kühlschrank orange-braun.

Die Synthese der nicht markierten Methacrylsäure **82** wurde nach der in Abschnitt 3.1.2.1 beschriebenen Variante II in der Standardapparatur (Abbildung 3-6, S. 37) durchgeführt, wobei 48% Produkt isoliert werden konnten (Schema 3-8).

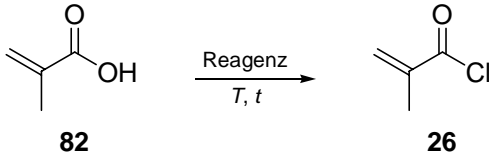


Schema 3-8: Herstellung von Methacrylsäure **82**.

Die Reaktion zur Methacrylsäure **82** gelang also nach der bereits bei der Pivalinsäure **73** erprobten Methode, wenn auch in nicht befriedigender Ausbeute.

In Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der Testreaktionen zur Chlorierung von Methacrylsäure zusammengefasst. Alle Experimente wurden im für die geplante Synthese realistischen Maßstab (6 – 8 mmol), allerdings mit gekaufter Methacrylsäure, durchgeführt.

Tabelle 3-1: Versuche zur Chlorierung von Methacrylsäure **82**.

<div style="text-align: center;">  </div>					
#	Reagenz	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Apparatur	Ausbeute [%]
1	Benzoylchlorid	110	2	Mikrodestille	39
2	Phosphortrichlorid	100	3	Mikrodestille	16
3	2-Naphthoylchlorid	150	3	Kugelrohrdestille	62

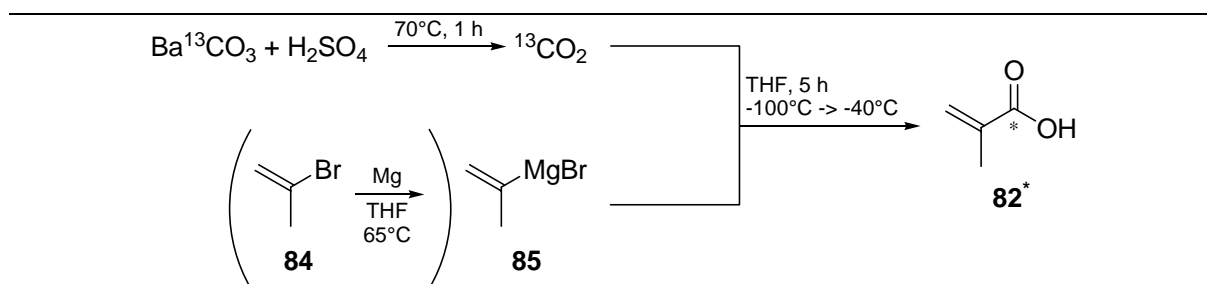
Zunächst wurde als Chlorierungsreagenz das zur Chlorierung von Pivalinsäure erfolgreich eingesetzte und für die gewünschte Umsetzung literaturbekannte^[64] Benzoylchlorid getestet. Durch zweistündiges Erhitzen von Methacrylsäure **82** und Benzoylchlorid in einer Mikrodestillationsapparatur konnten 39% Chlorid **26**, verunreinigt mit Benzoylchlorid, isoliert werden (#1).

Da diese Ausbeute nicht befriedigend war, wurden alternative Reagenzien getestet. Wie in Kapitel 3.1.2.2 bereits beschrieben, ist Phosphortrichlorid zur Herstellung von niedrigsiedenden Säurechloriden geeignet. Nachdem das Gemisch der Säure und PCl₃ für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde, konnten 16% Produkt **26** abdestilliert werden (#2).

Die bisherigen Chlorierungsreagenzien brachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse hervor. Daher wurde das zum Benzoylchlorid analoge, jedoch deutlich höher siedende 2-Naphthoylchlorid eingesetzt. Außerdem wurden durch die Verwendung einer Kugelrohrdestille als Reaktionsgefäß das Volumen und die Oberfläche der Wände sowie der Dampfweg für das Produkt deutlich reduziert, um apparatebedingte Verluste zu minimieren (#3). Auf diese Weise gelang es, durch dreistündigem Erhitzen des Gemisches aus Methacrylsäure **82** und 2-Naphthoylchlorid in der Kugelrohrdestille die Ausbeute an Chlorid **26** auf 62% zu steigern.

3.1.3.2 Synthese des ¹³C-markierten Methacrylsäureesters **70***

Zur Synthese der markierten Methacrylsäure **82*** wurden verschiedene Varianten unter Verwendung der Standardapparatur (Abbildung 3-6, S. 37) getestet, die sich in der eingesetzten Grignardlösung und in der Reihenfolge der Arbeitsschritte unterschieden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Versuche zur Synthese von ^{13}C -Methacrylsäure **82**^{*}.

#	Grignardlösung	Zugabereihenfolge ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]	Reinheit ^[c]
1	zuvor hergestellt	$^{13}\text{CO}_2$, dann 85	83	verunreinigt
2	frisch hergestellt	$^{13}\text{CO}_2$, dann 85	0	--
3	frisch hergestellt	85 , dann $^{13}\text{CO}_2$	98	stark verunreinigt
4	gekauft	$^{13}\text{CO}_2$, dann 85	87	verunreinigt
5	gekauft	$^{13}\text{CO}_2$, dann 85	26	sauber ^[d]

^[a]Die Grignardlösung wurde entweder vorgelegt, gekühlt und das $^{13}\text{CO}_2$ einkondensiert, oder die Grignardlösung wurde bei tiefer Temperatur zum $^{13}\text{CO}_2$ zugetropft. ^[b]Rohausbeute mit Verunreinigungen. ^[c]Die Reinheit wurde qualitativ aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt, wobei vor allem Signale der Verunreinigungen im Hochfeldbereich zu erkennen sind. ^[d]Die Methacrylsäure wurde durch Extraktion mit NaOH zusätzlich aufgereinigt.

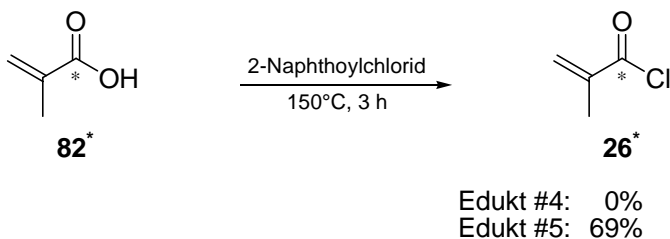
In einem ersten Versuch (#1) wurde die zuvor selbst hergestellte und im Kühlschrank aufbewahrte Lösung von **85** zum einkondensierten $^{13}\text{CO}_2$ zugetropft. Von der markierten Säure konnten zwar 83% Rohausbeute erhalten werden, diese enthielten allerdings laut ^1H -NMR Spektrum der Rohsubstanz viele Verunreinigungen, die im Hochfeldbereich Signale lieferten.

Da die Aufbewahrung der Grignardlösung offensichtlich zu deren Zersetzung führte, wurde für den nächsten Versuch (#2), der ansonsten wie #1 durchgeführt wurde, parallel zur $^{13}\text{CO}_2$ -Freisetzung diese Grignardlösung frisch hergestellt und anschließend zum $^{13}\text{CO}_2$ zugetropft. Es konnte allerdings kein Produkt isoliert werden. Daher wurde die Zugabereihenfolge verändert (#3). Zunächst wurde die Grignardlösung hergestellt, nach Anbringen des Kolbens an Stelle des linken Kolbens der Standardapparatur (Abbildung 3-6, S. 37) mit Stickstoff abgekühlt und das $^{13}\text{CO}_2$ einkondensiert. Nach Aufarbeitung konnten 98% Rohprodukt isoliert werden, jedoch waren die Verunreinigungen so stark, dass von Umsetzungsversuchen mit Chlorierungsreagenzien abgesehen wurde.

Für die weiteren Versuche wurde eine kommerziell erhältliche Lösung von **85** ($\approx 0.5\text{ M}$ in THF) eingesetzt, um Verunreinigungen zu minimieren, die durch die Synthese der Grignardverbindung hervorgerufen werden. Die Umsetzung, die analog zu Versuch #1 durchgeführt wurde, lieferte 87% Rohprodukt mit leichten Verunreinigungen (#4). Die Rohsubstanz wurde später in Chlorierungsexperimenten eingesetzt.

In einem letzten Versuch (#5) wurde bei der Aufarbeitung die markierte Methacrylsäure **82**^{*} zunächst mit 1 M NaOH-Lösung extrahiert, bevor sie durch Neutralisieren und Extraktion mit Ether isoliert wurde. Man erhielt zwar nur 26% Produkt **82**^{*}, allerdings war dieses frei von Verunreinigungen.

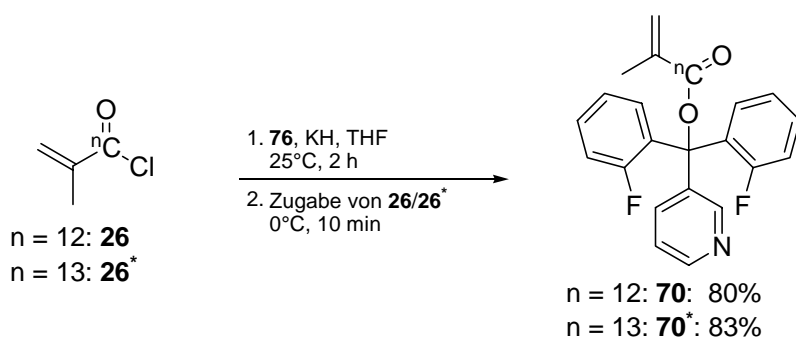
Die Synthese des markierten Methacrylsäurechlorids **26**^{*} wurde aufgrund der Vorversuche (siehe Tabelle 3-1, S. 45) mit Naphthoylchlorid durchgeführt (Schema 3-9).



Schema 3-9: Synthese des ¹³C-Methacrylsäurechlorids **26**^{*}.

Wurde die verunreinigte ¹³C-Methacrylsäure **82**^{*} (#4 aus Tabelle 3-2) eingesetzt, so konnte trotz einer Reaktionszeit von drei Stunden kein Produkt isoliert werden, stattdessen zersetzten sich die im Sumpf befindlichen Edukte. Dies wurde auf die im Edukt vorhandenen Verunreinigungen zurückgeführt. Daher wurde im nächsten Versuch die aufgereinigte Säure **82**^{*} eingesetzt (#5 aus Tabelle 3-2). Hier ließ sich das markierte Methacrylsäurechlorid **26**^{*} mit befriedigenden 69% Ausbeute isolieren.

Die Synthese des fluorierten Methacrylats **70** / **70**^{*} ist in Schema 3-10 gezeigt.



Schema 3-10: Synthese des fluorierten Methacrylsäureesters **70** / **70**^{*}.

Zur Überprüfung der Reaktionsparameter wurde zunächst unmarkiertes Methacrylsäurechlorid **26** eingesetzt. Nachdem die Umsetzung zum Ester **70** in guten 80% Ausbeute gelang, erfolgte die Synthese des markierten Esters **70**^{*} analog und lieferte 83% Ausbeute.

3.1.3.3 *n,m*-ADEQUATE-Spektroskopie am ^{13}C -markierten Methacrylat **70***

Im Oligomer steht keine *tert*-Butyl-Gruppe mit neun Protonen zur Detektion zur Verfügung, wodurch die Signalintensität im Spektrum stark abnimmt. Um zu demonstrieren, dass die im vorigen Abschnitt optimierte *n,m*-ADEQUATE-Spektroskopie auch bei Verbindungen mit weniger Protonen anwendbar ist, wurde auch der ^{13}C -markierte Methacrylsäureester **70*** spektroskopisch untersucht. Zunächst wurden die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der Methacrylsäure-Einheit und dem markierten Kohlenstoffatom aus dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen (Abbildung 3-10).

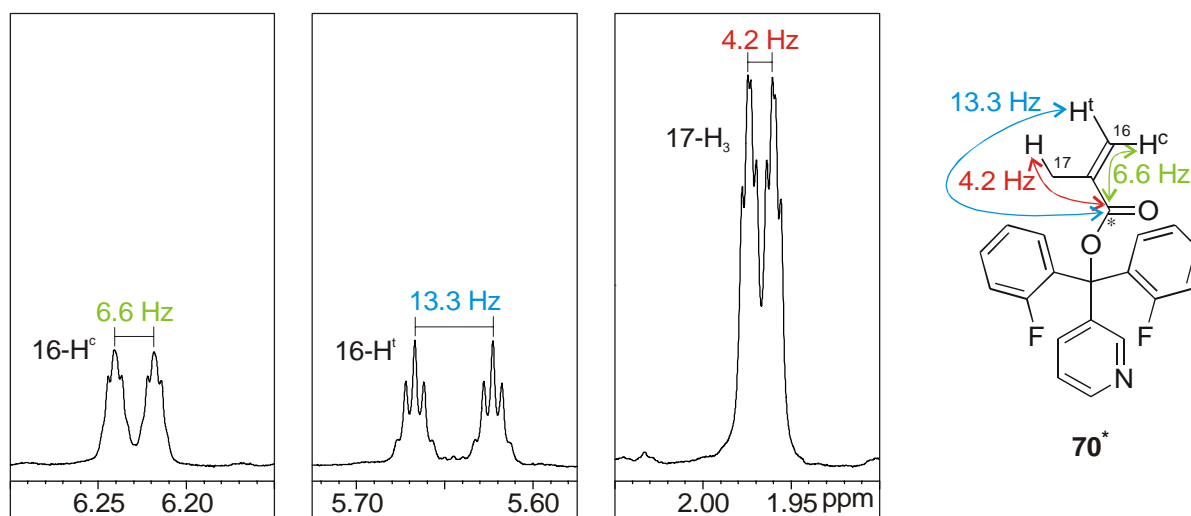


Abbildung 3-10: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -B2F3PyMA **70***

Man kann Kopplungskonstanten von 6.6 Hz bzw. 13.3 Hz zu den beiden Methylen-Protonen sowie von 4.2 Hz zu den Protonen der Methylgruppe erkennen. Die Aufnahme kann allerdings nur für eine Kopplungskonstante optimiert werden. Da durch die größere Protonenzahl der Methylgruppe eine höhere Signalintensität zu erwarten war, wurde für den HMBC-Auftaktschritt in der Pulssequenz das entsprechende Delay für 4.2 Hz optimiert. Die stärksten Signale sind somit bei der Verschiebung der Methyl-Protonen zu erwarten, da hier die Signalamplitude nach dem Auftaktschritt maximal ist. Für die Kopplung von 6.6 Hz ist die Signalamplitude lediglich bei 62% des Maximalwertes, weshalb bei dem langen Kohärenztransfer bei 6.23 ppm lediglich schwache Signale zu erwarten sind. Die Signalamplitude für die 13.3 Hz Kopplung liegt bei 97%, weshalb auch bei 5.65 ppm Signale zu erwarten sind.

Für die C-C-Kopplung über die Ester-Gruppe hinweg wurde die am Pivalinsäureester **72*** ermittelte Kopplungskonstante von 3.4 Hz angenommen und die Delays entsprechend angepasst.

Die Messungen wurden mit 50 mg Substanz in 0.6 ml CDCl_3 an einem Bruker DRX-500 mit 5 mm BBI Probenkopf durchgeführt. Die Sendefrequenz entsprach einer Doppelquantenfrequenz von 268.88 ppm und die spektrale Breite wurde auf 150 ppm festgelegt. Es war somit der Bereich von ca. 194 bis 344 ppm zugänglich. Der Ausschnitt des Spektrums mit den entscheidenden Signalen ist in Abbildung 3-11 gezeigt.

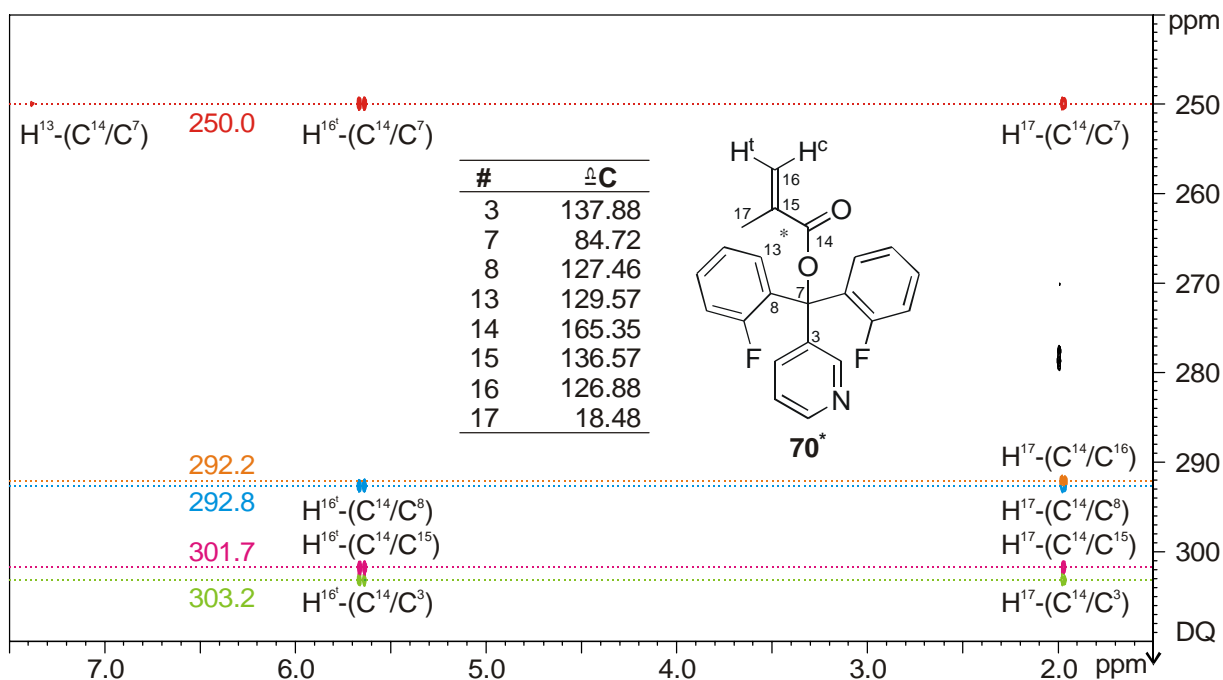


Abbildung 3-11: Ausschnitt aus dem *n,m*-ADEQUATE-Spektrum von **70***. Es wurden 512 t_1 -Inkrementen mit 64 Scans pro Inkrement innerhalb von 15:35 Stunden aufgenommen.

Neben den Signalen, die allein aus dem Methacrylatteil des Moleküls stammen (orange und magenta) sind deutlich Korrelationen zwischen der Carbonylgruppe und den drei Kohlenstoffatomen im Alkoholteil des Esters (rot, blau und grün) zu erkennen. Diese Korrelationen sind die entscheidenden für die geplante sequenzielle Zuordnung der Seitengruppen innerhalb eines Oligomers. Wie erwartet, erkennt man die Korrelationen nur bei den Verschiebungen der Methyl-Protonen (1.95 ppm) und eines der beiden Protonen der Methyliden-Einheit (5.65 ppm). Zusätzlich tritt noch ein weiteres Signal bei 7.37 ppm und 250.0 ppm auf. Die Protonenverschiebung entspricht der eines Protons im fluorierten Aromaten, die Doppelquantenfrequenz entspricht der Korrelation zwischen dem Carbonylkohlenstoff (14) und dem zentralen quartären Kohlenstoffatom (7) im Alkoholteil. Diese Korrelation könnte als zusätzliche Information für die geplante Zuordnung der Seitengruppen im Oligomer hilfreich sein.

Das Signal bei ca. 2.0 ppm / 280 ppm ist ein nicht erklärtes Artefakt. Da die Protonenverschiebung jedoch keinem Proton im Molekül zugewiesen werden kann, wurde dieses Artefakt als nicht störend hingenommen.

Es zeigt sich, dass die hier getestete *n,m*-ADEQUATE-Methode mit den ermittelten Parametern die erforderlichen Informationen liefert und so die sequenzielle Zuordnung der Seitengruppen im Oligomer möglich sein sollte.

3.2 Kettenverlängerung oligomerer Methacrylate

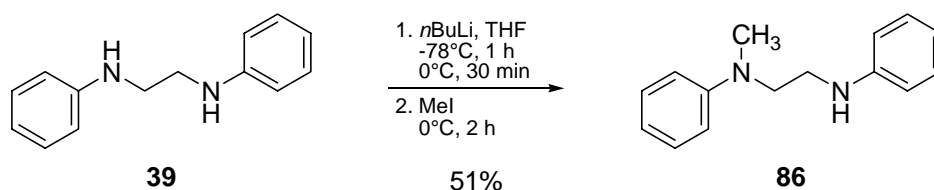
Nachdem die spektroskopische Methode für die zu analysierende Aufgabe optimiert wurde, konnte mit der Synthese der Oligomere begonnen werden. Dies sollte zunächst an nicht markierten Verbindungen geschehen.

3.2.1 Einführung eines geschützten Initiators

Die Isolierung diastereomerenreiner monodisperser Oligomere mit einigen Monomereinheiten aus einer Polymerisationsmischung, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, stellt ein äußerst schwieriges Trennproblem dar. Deshalb sollten diese durch sukzessive Kettenverlängerung hergestellt werden, da so die Anzahl der möglichen Diastereomere geringer ist.

Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass eine Deprotonierung des Kettenendes mit LiHMDS nicht vor der Deprotonierung des stickstoffgebundenen Protons am Kettenkopf möglich ist. Dies führte zu einer unerwünschten Polymerisation an der falschen Position im Molekül (vgl. Abbildung 2-3, S. 20),^[24] weshalb es nötig war, diese Position zu schützen. Da die Schutzgruppe möglichst klein, inert und nicht notwendigerweise abspaltbar sein musste, wurde die Methyl-Schutzgruppe gewählt.

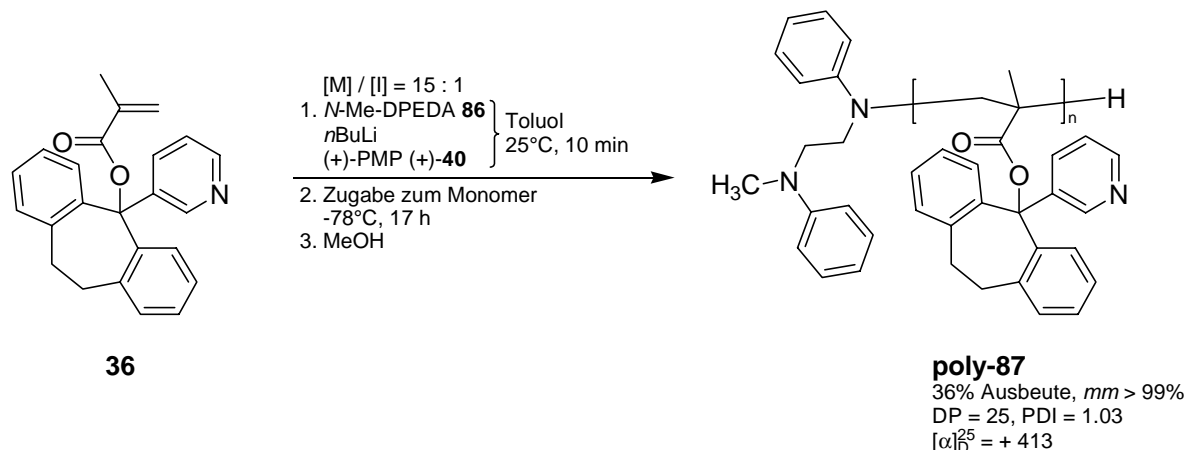
Dazu mußte zuerst der einfach geschützte Initiator *N*-Me-DPEDA **86** hergestellt werden, dessen Synthese in Schema 3-11 gezeigt ist.



Schema 3-11: Herstellung von *N*-Me-DPEDA **86**.

Nach Deprotonierung von DPEDA **39** mit exakt einem Äquivalent *n*BuLi und anschließender Umsetzung mit Methyljodid konnte das Produkt **86** in moderaten 51% Ausbeute isoliert werden.

Um zu demonstrieren, dass die Einführung der Methylgruppe keinen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion hat, wurde das dem literaturbekannten und im Arbeitskreis mehrfach hergestellten Poly-(3PyDBSMA) **poly-36**^[27] analoge, allerdings Methyl-geschützte **poly-87** unter den Standardbedingungen mit $[M] / [I] = 15$ hergestellt (Schema 3-12).

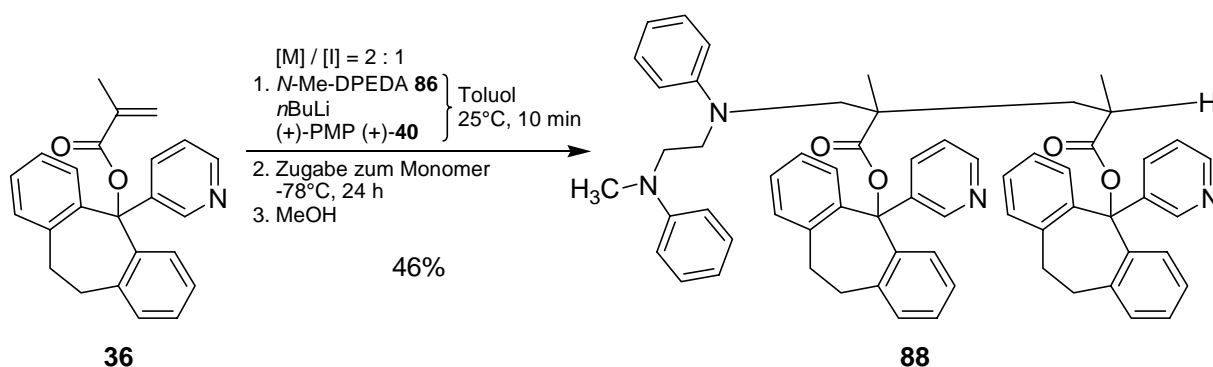


Schema 3-12: Polymerisation von 3PyDBSMA **36** mit *N*-Me-DPEDA **86** als Initiator.

Die Ausbeute an in Benzol / Hexan unlöslichem Polymer war mit 36% zwar im Vergleich zur Literatúrausbeute von 72%^[27] gering. Die Kettenlänge und der Polydispersitätsindex waren jedoch sehr gut, und der hohe Drehwert bei rein isotaktischer Konfiguration sprach für das Vorliegen einer einhändig helikalen Konformation. Somit war gezeigt, dass die Schutzgruppe am Stickstoff des Initiators keinen negativen Einfluss auf die stereochemischen Eigenschaften des Polymers hat und die Synthese der Oligomere wie geplant mit *N*-Me-DPEDA **86** durchgeführt werden kann.

3.2.2 Kettenverlängerungsversuche mit Oligomeren von 3PyDBSMA

Zunächst sollte das bisher zur Oligomerisierung eingesetzte Monomer 3PyDBSMA **36** mit dem neuen, geschützten Initiatorsystem oligomerisiert werden, da es hier wahrscheinlich war, dass diastereomerenreine Dimere in guten Ausbeuten zu erhalten sind.^[24] Die in Schema 3-13 gezeigte Oligomerisierung wurde unter den für die gangselektive anionische Polymerisation der Methacrylate üblichen Standardbedingungen mit 2 Äquivalenten 3PyDBSMA **36** pro Initiatoräquivalent durchgeführt.

**Schema 3-13:** Herstellung des Dimers **88**.

Nach 24 Stunden wurde mit Methanol aufgearbeitet und flashchromatographisch ein einzelnes Diastereomer von **88** in 46% Ausbeute isoliert, das als Ausgangssubstanz für die folgenden Kettenverlängerungsversuche diente. Es gelang weder die Relativkonfiguration der beiden Stereozentren in **88** noch den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen. Die hohe Selektivität rührt vermutlich vom großen sterischen Anspruch der Seitengruppe her.

Durch Zugabe einer Base sollte das Kettenende deprotoniert werden, um als Nukleophil weitere Monomere angreifen zu können. Hierzu wird eine starke, nicht nukleophile Base benötigt, um die Gefahr einer nukleophilen Addition an eine der beiden Carbonyl-Gruppen auszuschließen. Daher wurden sterisch anspruchsvolle Lithiumamide verwendet. Die Kettenverlängerungsversuche wurden nach dem in Tabelle 3-3 gezeigten Protokoll durchgeführt.

Tabelle 3-3: Versuche zur Kettenverlängerung des Dimers **88**.

1. Base, Toluol
-78°C, t_1
2. 1 Äq. **36**
-78°C, t_2

#	Base	t_1 [min]	t_2 [h]	Zugabezeitpunkt PMP ^[a]	Reisoliert [%]
1	Li-HMDS / (+)-PMP	30 ^[b]	16	Vor der Deprotonierung	95
2	Li-HMDS	60	5	Nach der Deprotonierung	15
3	LDA	10	1	Nach der Deprotonierung	71

^[a](+)-PMP (+)-**40** wurde entweder vor der Deprotonierung zur Base oder nach der Deprotonierung zum Anion gegeben. ^[b]Die Mischung wurde nach Zugabe der Base für fünf Minuten auf 25°C erwärmt und rasch wieder auf -78°C gekühlt.

Das Dimer wurde in Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu wurde die frisch hergestellte Base als Lösung in Toluol zugegeben und für die angegebene Zeit gerührt. Anschließend wurde ein Äquivalent Monomer **36** zur Kettenverlängerung zugegeben. Nach der Zeit t_2 wurde die Reaktion mit MeOH bzw. MeOD gestoppt und die Reaktionsmischung flashchromatographisch gereinigt.

Zunächst wurde als Base ein Gemisch aus frisch hergestelltem Li-HMDS und (+)-PMP (+)-**40** eingesetzt (#1). Da eine ausbleibende Gelbfärbung der Lösung nach Zugabe der Base vermuten ließ, dass keine Deprotonierung stattfand, wurde die Mischung für fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei -78°C mit einem Äquivalent Monomer **36** versetzt. Nach 16 Stunden konnten jedoch lediglich die Edukte reisoliert werden. In Abbildung 3-12 sind die entscheidenden Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren des Eduktes (grün) und des reisolierten Eduktes (rot) gezeigt.

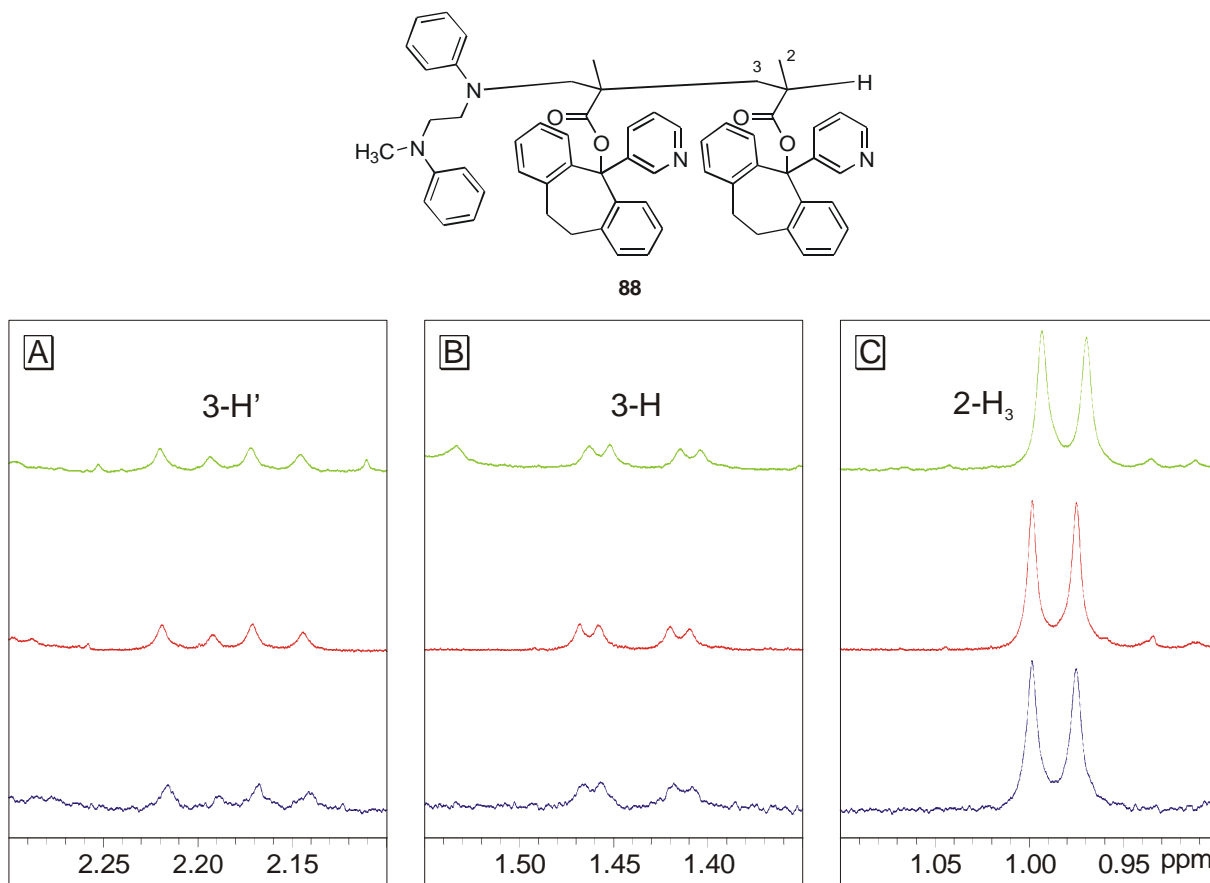


Abbildung 3-12: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des eingesetzten Dimers (grün) und der aus den Versuchen #1 (rot) und #3 (blau) zurück gewonnenen Edukte.

Ausschnitt A und B zeigen jeweils ein Doppeldublett der beiden diastereotopen Protonen der Methylengruppe (3), die dem protonierten Kettenende benachbart ist. Ausschnitt C zeigt das Dublett der Protonen der letzten Methylgruppe (2) im Oligomer. Da die chemischen

Verschiebungen dieser Signale im Edukt und im Rohprodukt identisch waren und keine zusätzlichen Signale im Spektrum auftraten, zeigte dies, dass die gewünschte Umsetzung nicht stattfand.

Es wurde vermutet, dass der sterische Anspruch am Kettenende so groß ist, dass eine sterisch anspruchsvolle Base wie Li-HMDS nur ohne zusätzlichen Ligand angreifen kann. Deshalb wurde im nächsten Versuch die frisch hergestellte Base ohne Ligand zugegeben (#2), bevor nach einer Stunde zunächst (+)-PMP (+)-**40** und danach das Monomer **36** zugesetzt wurde. Nach fünf Stunden wurde die Reaktion mit MeOH beendet. Auch bei diesem Versuch konnten lediglich Edukte isoliert werden, eine Kettenverlängerung fand nicht statt.

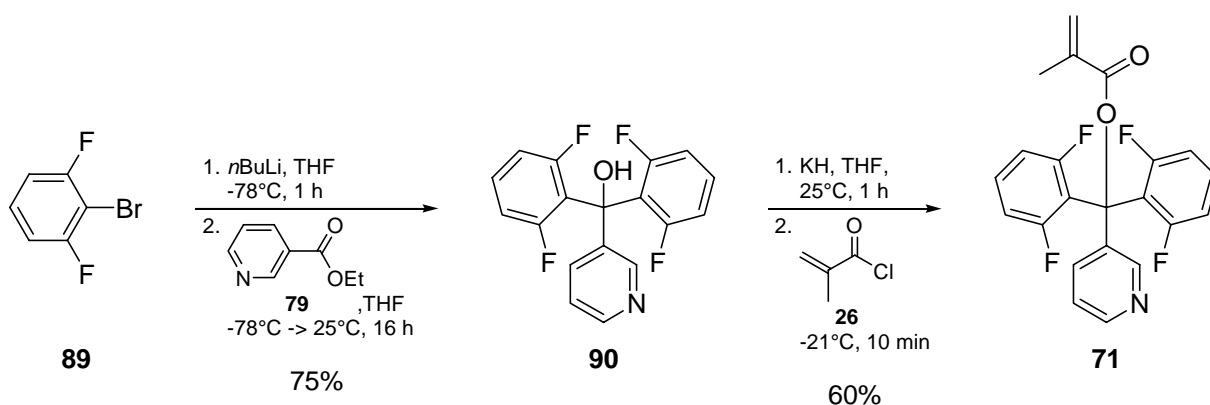
Daher wurde im nächsten Versuch die sterisch weniger anspruchsvolle und stärkere Base LDA verwendet (#3). Wie in Versuch #2 wurde diese zunächst ohne Ligand zugegeben, der nach der erwarteten Deprotonierung rasch zum Reaktionsgemisch zugesetzt wurde. Eine Stunde nach Zugabe des Monomers wurde die Reaktion mit MeOD gestoppt, und nach flashchromatographischer Reinigung wurden die Edukte zurück erhalten.

In Abbildung 3-12 ist blau das ^1H -NMR-Spektrum des in diesem Versuch zurückgewonnenen Eduktes gezeigt. Man erkennt deutlich das identische AMX-Kopplungsmuster in den Ausschnitten A und B sowie das AX-Muster in Ausschnitt C. Wäre das endständige Proton durch die Base entfernt worden, so müsste sich nach Abbruch der Reaktion mit MeOD an dessen Stelle Deuterium befinden, wodurch sich die Kopplungsmuster deutlich verändern sollten. Da dies nicht der Fall war, schien die Reaktion bereits an der Deprotonierung zu scheitern. Es erschien daher nicht sinnvoll, weitere Versuche zur Kettenverlängerung zu unternehmen, ohne eine Deprotonierung durch die Base am Kettenende nachgewiesen zu haben. Ein Grund für das Scheitern der Kettenverlängerung könnte der hohe sterische Anspruch der Seitengruppe im bisher verwendeten Dimer **88** sein. Daher ging man zu den fluorierten, nicht verbrückten und dadurch sterisch weniger anspruchsvolleren Systemen über, die im Folgenden beschrieben werden.

3.2.3 Deuterierungsexperimente an fluorierten dimeren Methacrylaten

3.2.3.1 Synthese der Monomere und Polymerisationsversuche

Die weiteren Oligomerisierungsexperimente sollten mit den beiden in Abbildung 3-1, S. 32 gezeigten fluorierten Methacrylsäureestern B2F3PyMA **70** (zu dessen zweistufiger Synthese siehe Abschnitte 3.1.2.3, S. 39 und 3.1.3.2, S. 45) und B2,6F3PyMA **71** durchgeführt werden. In Schema 3-14 ist die Synthese des vierfach *ortho*-fluorierten Monomers **71** gezeigt.



Schema 3-14: Darstellung von B2,6F3PyMA **71**.

Ausgehend von 2,6-Difluorbrombenzol **89** konnte nach Halogen-Metall-Austausch und Umsetzung mit Nicotinsäureethylester **79** bei -78°C in THF der Triarylmethylalkohol **90** in 75% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Umsetzung zum Monomer **71** gelang in einer im Vergleich zu literaturbekannten Synthesen ähnlicher Methacrylate guten Ausbeute von 60%.

Sowohl vom Triarylmethylalkohol **90** als auch vom Methacrylat **71** gelang es, Einkristalle zu erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Strukturen sind in Abbildung 3-13 dargestellt.

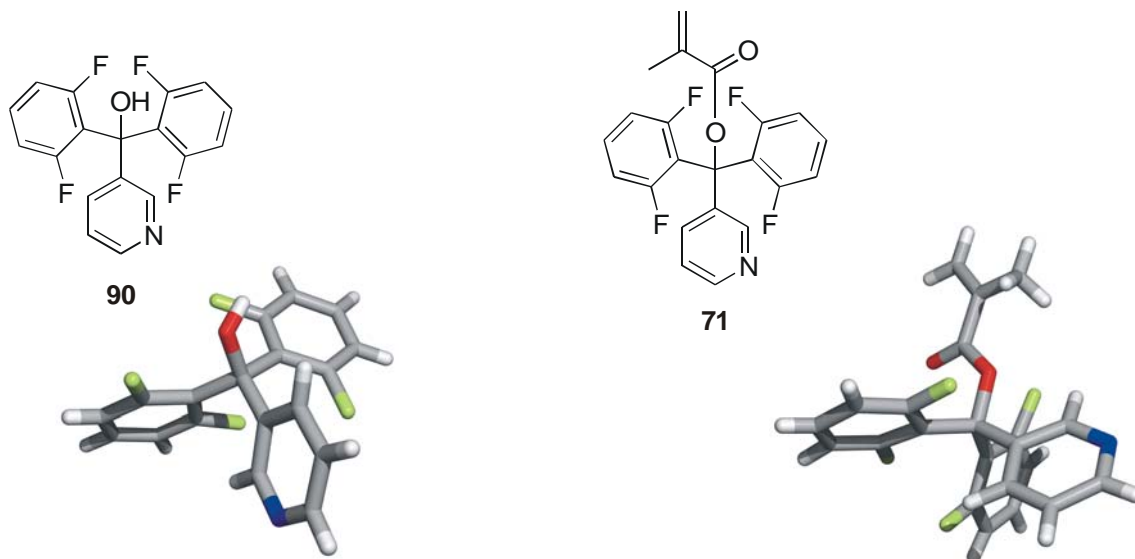
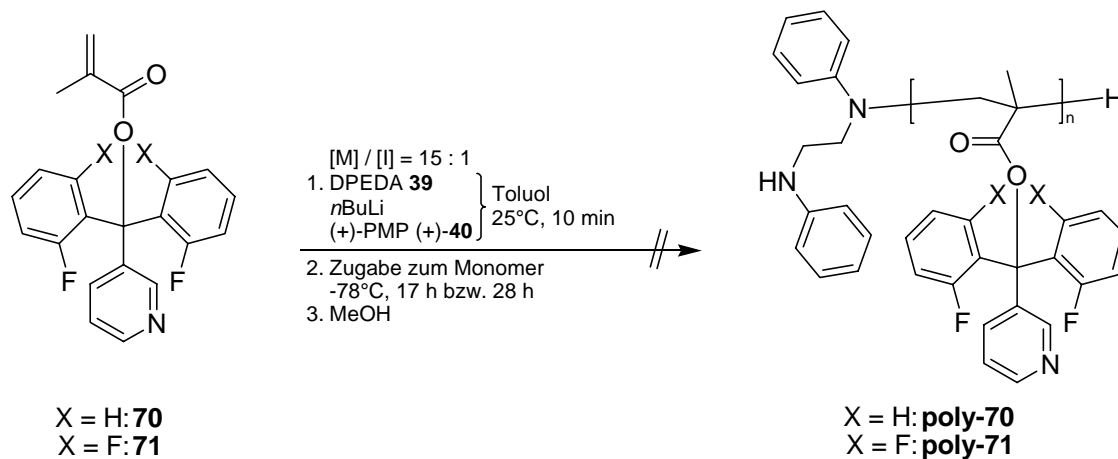


Abbildung 3-13: Kristallstrukturen des Alkohols **90** und des Monomers **71**.

Man erkennt in beiden Verbindungen die vier Fluor-Atome an den vier *ortho*-Kohlenstoffen der phenylischen Substituenten, sowie den Stickstoff des Pyridins in der 3-Position. Die Konformation der Triarylmethyleinheit erinnert, wie zu erwarten, an einen Propeller.

Da von den beiden fluorierten Monomeren **70** und **71** nicht bekannt war, ob deren Polymerisation gelingt, sollte dies zunächst unter den Standardbedingungen getestet werden. Die Polymerisationsreaktionen wurden nach dem in Schema 3-15 gezeigten Protokoll durchgeführt.

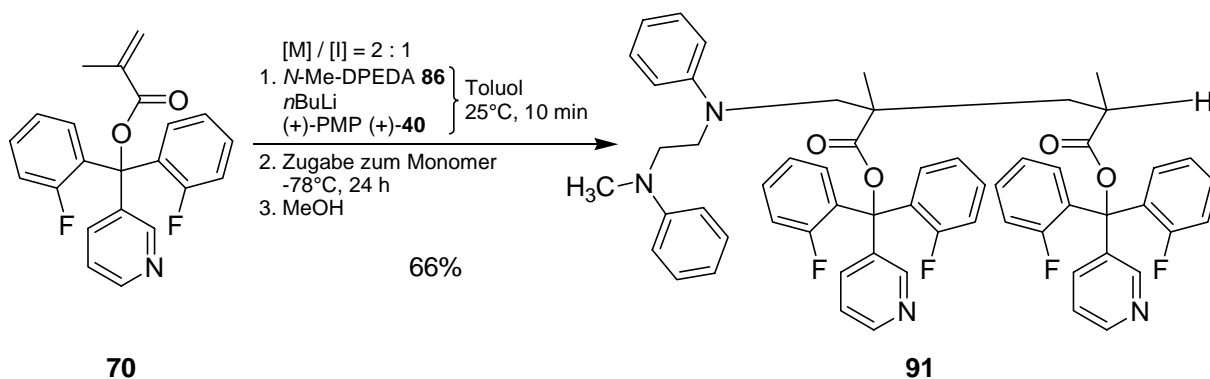


Schema 3-15: Polymerisationsversuche mit **70** und **71** unter Standardbedingungen.

Es wurden jeweils 15 Äquivalente Monomer pro Initiatoräquivalent eingesetzt. Weder bei B2F3PyMA **70** noch bei B2,6F3PyMA **71** konnte ein Polymer isoliert werden. Dies steht im Gegensatz zur literaturbekannten Polymerisation des fluorierten Monomers 2-Fluorphenyl-4-fluorphenyl-2-pyridylmethylmethacrylat (2F4F2PyMA).^[65, 66] Dieses ist jedoch nur in einer der *ortho*-Positionen fluoriert und außerdem 2-Pyridyl-substituiert, weshalb dort der sterische Anspruch der Seitengruppe durch die größere Flexibilität der Aromaten vermutlich geringer ist. Trotz dieser für die weitere Untersuchung nicht viel versprechenden Erkenntnis wurden die Oligomerisierungsversuche mit den fluorierten Methacrylaten durchgeführt.

3.2.3.2 Oligomerisierungs- und Deuterierungsexperimente

Zunächst wurden zwei Äquivalente des sterisch weniger anspruchsvollen Monomers **70** zur Oligomerisierung mit dem geschützten Initiator **86** eingesetzt, um möglichst gezielt das Dimer **91** herstellen zu können (Schema 3-16).



Schema 3-16: Herstellung des Dimers **91**.

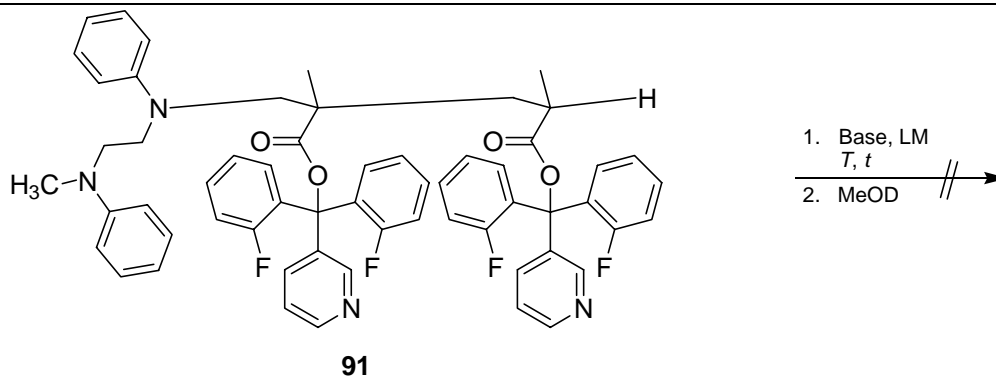
Nach 24 Stunden Reaktionszeit und Abbruch mit MeOH konnten flashchromatographisch 66% des Dimers **91** neben geringen Anteilen weiterer Oligomere isoliert werden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Produktfraktion war zu entnehmen, dass es sich um ein Diastereomerengemisch im Verhältnis 1 : 1.66 handelte, dessen Trennung chromatographisch nicht gelang. Vermutlich ist der etwas geringere sterische Anspruch der Seitenkette im Vergleich zu **36** für die nicht diastereoselektiv verlaufende Reaktion verantwortlich.

Trotz Vorliegens eines Diastereomerengemischs sollte eine Deprotonierung am Kettenende und anschließende Deuterierung sinnvoll sein, da man dies anhand des ^1H -NMR-Spektrums aus drei Gründen erkennen kann:

- Durch die Deprotonierung entsteht wegen der Auflösung eines Stereozentrums ein prochirales Zentrum. Da nun nur noch ein Stereozentrum im Molekül vorhanden ist, liegt maximal ein Enantiomeren- und kein Diastereomerengemisch der Esterenolate vor. Die beiden Enantiomere können mittels NMR-Spektroskopie ohne Zusatz chiraler Hilfsstoffe nicht unterschieden werden und liefern einen identischen Signalsatz. Das gleiche Enantiomerengemisch entstünde auch bei der Deprotonierung eines einzelnen, nicht enantiomerenreinen Diastereomers, so dass die Ausgangssituation für die Deuterierung identisch ist.
- Bei Austausch des Protons am Kettenende durch Deuterium verschwindet dessen Signal. Dies wäre ein eindeutiges Indiz für die erfolgreiche Deprotonierung an dieser Stelle.
- Die Signale der Protonen der letzten Methyleninheit (AMX-Muster) und der letzten Methylgruppe (AX-Muster) sind für jedes der beiden Diastereomere deutlich separiert. Deshalb sollte es möglich sein, eine Änderung des Kopplungsmusters durch die Deuterierung leicht zu erkennen.

Die Reaktionsbedingungen der Deuterierungsexperimente sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Deuterierungsexperimente am Dimer **91**.



#	LM	Base	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [min]	Reisoliert [%] ^[a]
1	THF	Li-HMDS ^[b]	-78	20	quant.
2	THF	Li-HMDS ^[b]	0	20	91
3	THF	<i>t</i> BuLi	-78	20	quant.
4	Toluol	<i>t</i> BuLi	0	20	quant.
5	Toluol	KOtBu / <i>n</i> BuLi ^[c]	-78	30	quant.

^[a]Rohausbeute. ^[b]Durch 10-minütiges Rühren einer Lösung von HMDS und *n*BuLi in Toluol bei 0 °C frisch hergestellte Lösung. ^[c]Durch 30-minütiges Rühren einer Lösung von KOtBu und *n*BuLi in Toluol bei Raumtemperatur frisch hergestellte Lösung.

Zur Deprotonierung wurde eine Lösung von 100 µmol des Dimers auf die angegebene Temperatur gebracht und mit der jeweiligen Base versetzt. Nach Rühren für die Zeit *t* wurden 0.5 ml MeOD zugespritzt und die Mischung durch Extraktion aufgearbeitet. In Abbildung 3-14 sind die ¹H-NMR-Spektren des eingesetzten Eduktes und der Rohsubstanzen der einzelnen Versuche gezeigt.

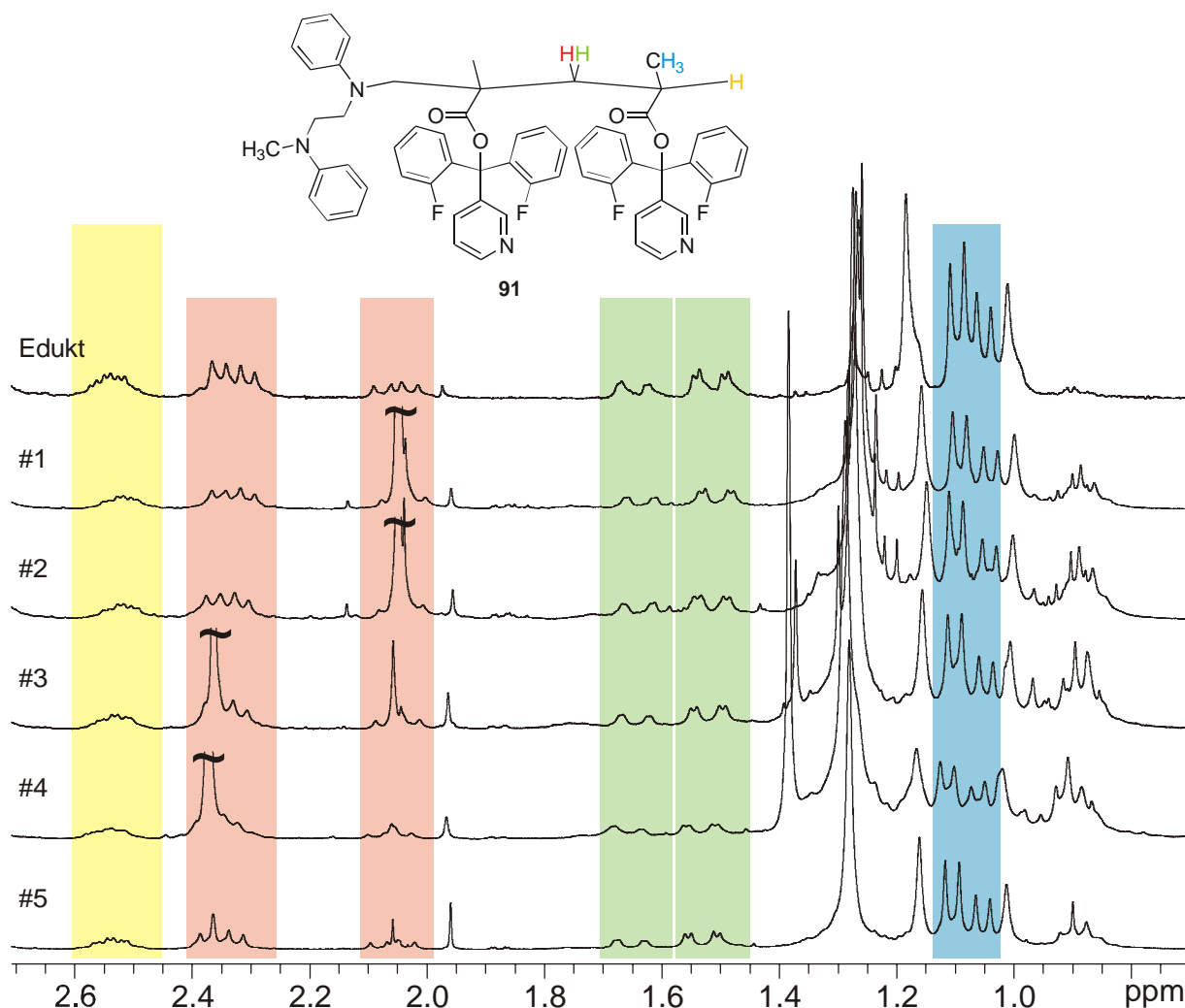


Abbildung 3-14: ¹H-NMR-Spektren des eingesetzten Dimers **91** und der Rohsubstanzen aus den Deuterierungsexperimenten von Tabelle 3-4.

Im ersten Versuch wurde die sterisch anspruchsvolle und starke Base Li-HMDS bei -78°C eingesetzt (#1). Im ¹H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz ist keine signifikante Veränderung im Vergleich zum Spektrum des Eduktes zu erkennen. Bei ca. 2.55 ppm erkennt man deutlich ein breites Multiplett (gelb) des endständigen Protons eines der beiden Diastereomere, und bei ca. 1.60 ppm jeweils ein Doppeldublett eines der beiden Protonen der letzten Methylgruppe für die beiden Diastereomere (grün). Bei ca. 1.10 ppm sind zwei Dubletts zu erkennen (blau), welche den Signalen der Protonen der dem Kettenende benachbarten Methylgruppe in den beiden Diastereomeren entsprechen. Die Signale des zweiten Protons der Methylengruppe (lachsfarben) sind in den Spektren der Rohsubstanzen teilweise von Signalen überlagert, die von der Base herrühren, weshalb sie von dieser Betrachtung ausgenommen werden. Es hat in diesem Versuch offensichtlich keine Deprotonierung am Kettenende stattgefunden.

Zur Steigerung der Reaktivität wurde die Reaktion bei 0°C wiederholt (#2). Auch das ^1H -NMR-Spektrum der Rohsubstanz dieses Versuchs zeigt die charakteristischen Signale mit den gleichen Multiplizitäten wie zuvor beschrieben. Die Temperaturerhöhung blieb folglich ohne Erfolg.

Als sehr starke, wenig nukleophile Base wurde als nächstes $t\text{BuLi}$ verwendet. Zunächst wurde das Experiment bei -78°C in THF durchgeführt (#3). Da allerdings auch bei diesem Versuch keine Deprotonierung am Kettenende erfolgte, wie das ^1H -NMR-Spektrum der Rohsubstanz zeigte, wurde auch hier die Temperatur erhöht. Um Nebenreaktionen von $t\text{BuLi}$ mit THF bei 0°C zu vermeiden, wurde diesmal Toluol als Lösungsmittel verwendet (#4). Trotz der starken Base und der relativ hohen Temperatur ist auch im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts dieses Versuchs keine Deuterierung am Kettenende zu erkennen.

Um die Basenstärke weiter zu erhöhen, wurde im anschließenden Versuch die Basenkombination $\text{KO}t\text{Bu} / n\text{BuLi}$ ^[67] bei -78°C in Toluol verwendet (#5). Nach 30-minütiger Reaktionszeit und anschließender Zugabe von MeOD konnte jedoch auch in diesem Fall keine Deuterierung beobachtet werden.

Die vorgestellten Experimente zeigten, dass zu unserer großen Überraschung eine Deprotonierung des Kettenendes der hier eingesetzten oligomeren Methacrylate auch mit starken Basen nicht möglich ist. Die hier untersuchten Dimere enthalten im Unterschied zu den von Wulff untersuchten Systemen (vgl. Schema 2-4, S. 19) in den Seitengruppen Pyridin-Substituenten. Vermutlich sind diese für das Scheitern der Deprotonierung am Kettenende verantwortlich.

Die Strukturuntersuchung macht nur an den tatsächlich eingesetzten Polymeren mit Donoratomen in den Seitengruppen Sinn. Daher wurde auf Untersuchungen zu Kettenverlängerungsexperimenten mit Trityl-substituierten Oligomeren verzichtet.

Da die Kettenverlängerung gescheitert war, sollten trotz der zu erwartenden Trennprobleme möglichst in einem Reaktionsschritt Oligomere mit vier oder mehr Einheiten erhalten werden. Daher wurden Oligomerisierungsversuche mit den beiden fluorierten Methacrylaten **70** und **71** mit $[\text{M}] / [\text{I}] = 4$ durchgeführt.

Zunächst versetzte man vier Äquivalente B2F3PyMA **70** mit der *N*-Methyl-geschützten Initiatormischung und beendete die Reaktion nach 24 Stunden mit MeOH. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes (Abbildung 3-15 B) können keine Signale des Monomers (Vergleichsspektrum, verunreinigt mit etwas Methacrylsäure, in Abbildung 3-15 A) erkannt werden.

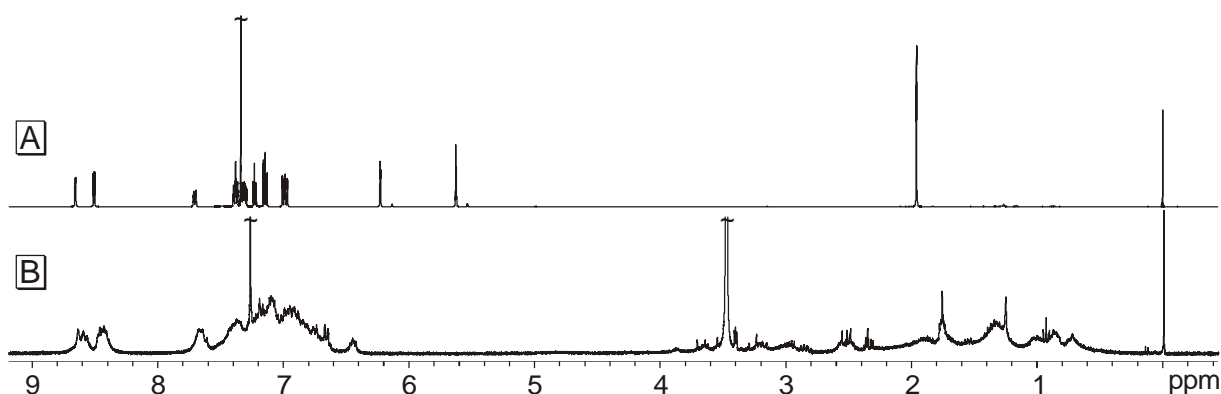


Abbildung 3-15: A: ^1H -NMR-Spektrum von mit Methacrylsäure verunreinigtem B2F3PyMA **70**, B: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus dem Oligomerisierungsversuch.

Das Aussehen des Spektrums erinnert an die aus vorigen Arbeiten bekannten Spektren von Oligomerenmischungen.^[24] Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei dem vorliegenden Gemisch um Oligo- oder Polymere handeln musste. Eine flashchromatographische Auftrennung in monodisperse und diastereomerenreine Oligomere gelang jedoch nicht. Das Trennproblem war mit den in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Methoden nicht zu lösen.

Wurden vier Äquivalente B2,6F3PyMA **71** mit der gleichen Initiator Mischung versetzt, die Reaktion nach 24 Stunden mit MeOH beendet und das Rohprodukt flashchromatographisch gereinigt, so erhielt man lediglich das nicht umgesetzte Monomer **71** zurück. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass das vierfach *ortho*-fluorierte Monomer durch die eingeschränkte Flexibilität der Seitengruppe sterisch zu anspruchsvoll ist, um mit der gängigen Methode polymerisiert oder oligomerisiert zu werden. Daher wurden keine weiteren Versuche zur Umsetzung dieses Monomers unternommen.

Um die benötigten Oligomere von **70** diastereomerenrein zu erhalten, ist es also nötig, die Trennmethoden derart zu verbessern, um dann direkt längerkettige Oligomere in einer Stufe synthetisieren zu können. Da diese Optimierung beispielsweise die kostenintensive Anschaffung zusätzlicher HPLC-Ausrüstung erfordert hätte, wurde hierauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

4 Bipyridyl-substituierte Methacrylate

Aus den Arbeiten von M. Holbach^[23] ist bekannt, dass Bipyridyl-substituierte Methacrylate katalytisch hoch reaktive Palladium-Komplexe für die allylische Substitution bilden. Es ist jedoch nicht gelungen, einhändig helikal-chirale Polymere der beiden untersuchten Monomere **68** und **69** herzustellen (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24).

Grund für die schlechten Polymerisationsergebnisse ist vermutlich die Komplexierung des Lithiums durch das Monomer während der Polymerisationsreaktion. Um diese Komplexierung zu erschweren und gleichzeitig die für die Polymerisation empfindliche *para*-Position an allen aromatischen Substituenten frei zu halten, wurden die beiden in Abbildung 4-1 gezeigten 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierten Methacrylate **92** und **93** für weitere Untersuchungen gewählt.

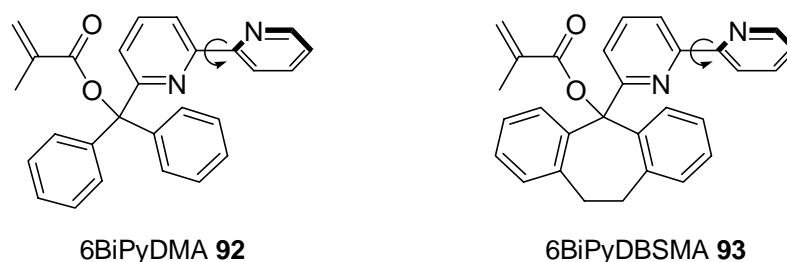


Abbildung 4-1: 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierte Methacrylsäureester **92** und **93**.

In beiden Molekülen ist die Möglichkeit des Chiralitätstransfers über die angedeutete Tropo-Achse zwischen den beiden Pyridin-Ringen möglich und durch den geringeren Abstand (*meta*-Substitution) zum restlichen Teil des Monomers wahrscheinlicher als bei den 5-(2,2'-Bipyridyl)-substituierten Monomeren.

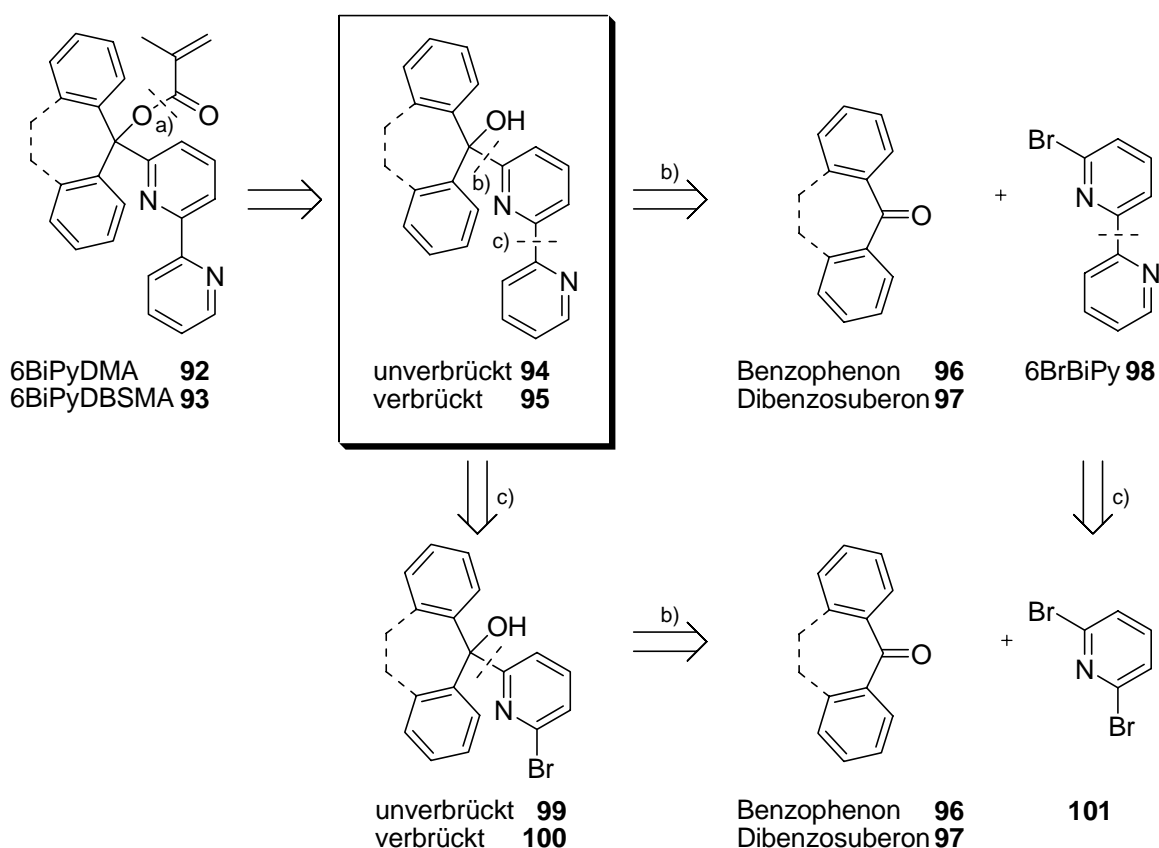
Die Vergrößerung des sterischen Anspruchs um die Donorpositionen ist zwar einerseits vermutlich hilfreich für die Polymerisationsreaktion, da das Lithium weniger leicht komplexiert werden kann. Der gleiche Effekt könnte andererseits jedoch bei der Komplexierung von Übergangsmetallen für die Katalysereaktion hinderlich sein. An den Beispielen D2PyMA **30** (vgl. Tabelle 2-1, S. 12), das nicht in der Lage ist Palladium zu komplexieren, und dem komplexierenden, bidentaten PB2PyMA **38** wird allerdings der positive Effekt eines

bidentaten Liganden ersichtlich. Daher bestand Hoffnung, dass auch die 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierten Derivate zur Komplexbildung in der Lage sind.

4.1 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierte Methacrylate

4.1.1 Synthese der Monomere

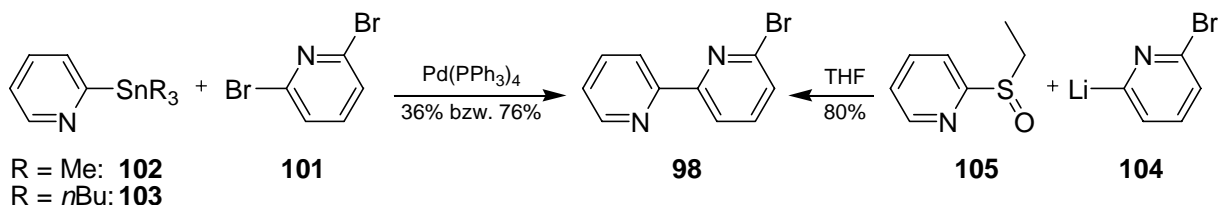
Die Synthese der beiden Monomere **92** und **93** wurde nach der für die Triarylmethyl-substituierten Methacrylate üblichen und in Schema 4-1 gezeigten retrosynthetischen Zerlegung geplant.



Schema 4-1: Retrosynthetische Zerlegung der beiden Methacrylsäureester **92** und **93**.

Der für die Methacrylat-Monomere übliche Schnitt a) führt zunächst zum Alkohol **94** bzw. **95** als Schlüsselintermediat. Zur Zerlegung dieses Alkohols gibt es zwei logische Schnitte: Zum einen den aus den Triarylmethylalkohol-Synthesen bekannten zwischen dem zentralen quartären Kohlenstoffatom und einem der aromatischen Substituenten (b), zum anderen den zwischen den beiden Pyridin-Aromaten der BiPy-Einheit (c). Die Reihenfolge der Zerlegung hat keinen Einfluss auf die Edukte. In beiden Varianten sind die Ausgangsverbindungen Benzophenon **96** bzw. Dibenzosuberone **97**, 2,6-Dibromopyridin **101** und ein 2-metalliertes Pyridin als Edukt für eine Kreuzkupplung (nicht in Schema 4-1 gezeigt).

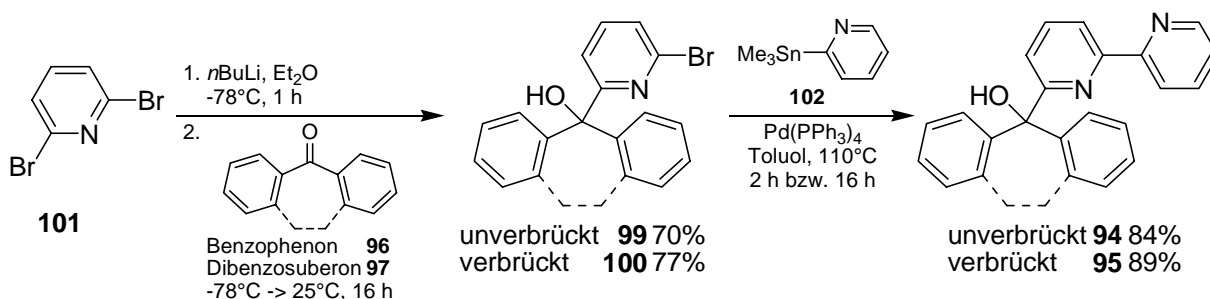
Das für die einfachste, einstufige Synthese des Alkohols benötigte Edukt 6-Brom-2,2'-Bipyridin **98** ist nicht kommerziell erhältlich, allerdings literaturbekannt. Es kann entweder in 36% bzw. 67% Ausbeute durch Kreuzkupplungsreaktionen von **101** mit Stannylpyridinen **102** bzw. **103**^[68, 69] oder in 80% Ausbeute durch Umsetzung von 6-Brom-2-Lithiopyridin **104** mit Ethyl-2-pyridylsulfoxid **105**^[70] hergestellt werden (Schema 4-2).



Schema 4-2: Literaturbekannte Synthesen von 6-Brom-2,2'-Bipyridin **98**.

Die Umsetzung von **98** mit *n*BuLi und dem entsprechenden Keton **96** bzw. **97** sollte zum gewünschten Triarylmethyl-Alkohol führen. Untersuchungen von M. Holbach zeigten allerdings, dass die Umsetzung von Bipyridin-Derivaten wie **98** mit *n*- oder *t*BuLi eventuell zu unerwünschten Alkylierungsprodukten führen kann, was in ähnlichen Reaktionen zu sehr geringen Ausbeuten führte.^[23]

Daher wurde die alternative Strategie zur Synthese gewählt. Diese sieht zunächst die Synthese des bromierten Triarylmethyl-Alkohols **99** bzw. **100** aus dem entsprechenden Keton **96** bzw. **97** und 2,6-Dibrompyridin **101** nach Brom-Lithiumaustausch vor. Die zweistufige Reaktionssequenz zu den beiden 6-(2,2'-Bipyridyl)-substituierten Alkoholen **94** und **95** ist in Schema 4-3 gezeigt.



Schema 4-3: Synthese der beiden Triarylmethylalkohole **94** und **95**.

Durch einfachen Brom-Lithium-Austausch an 2,6-Dibrompyridin **101**, Umsetzung mit dem entsprechenden Keton **96** bzw. **97** und anschließende Stille-Kupplung mit 2-Trimethylstannylpyridin **102** konnte der nicht verbrückte Alkohol **94** in guten 59%, der verbrückte Alkohol **95** sogar in 69% Gesamtausbeute erhalten werden. Es gelang, aus Einkristallen von **95** eine Kristallstruktur zu erhalten (Abbildung 4-2).

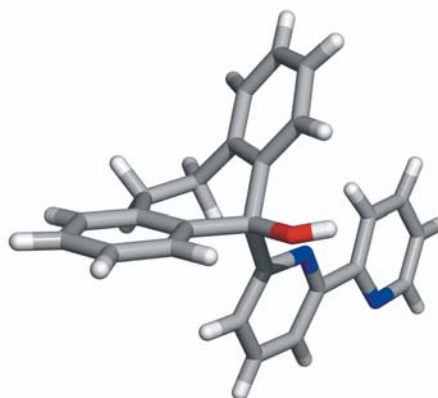
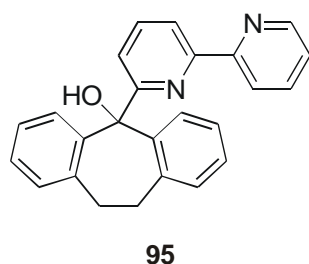
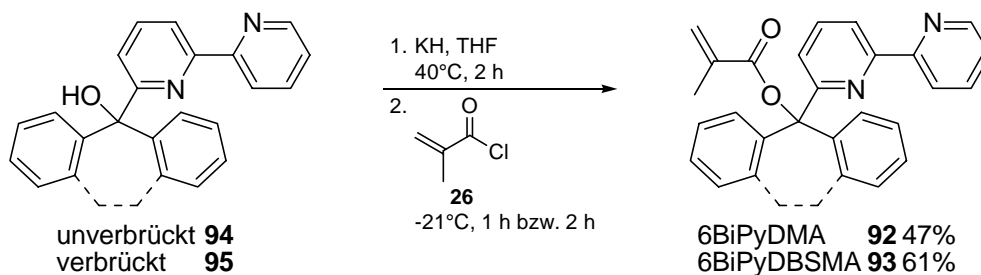


Abbildung 4-2: Kristallstruktur von 6BiPyDBSOH **95**.

Durch Deprotonierung der Alkohole **94** bzw. **95** und Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid **26** konnten die Monomere 6BiPyDMA **92** in 47% und 6BiPyDBSMA **93** in 61% Ausbeute isoliert werden (Schema 4-4).



Schema 4-4: Herstellung der Methacrylate **92** und **93**.

Von beiden Monomeren konnten Kristallstrukturen erhalten werden, welche in Abbildung 4-3 gezeigt sind.

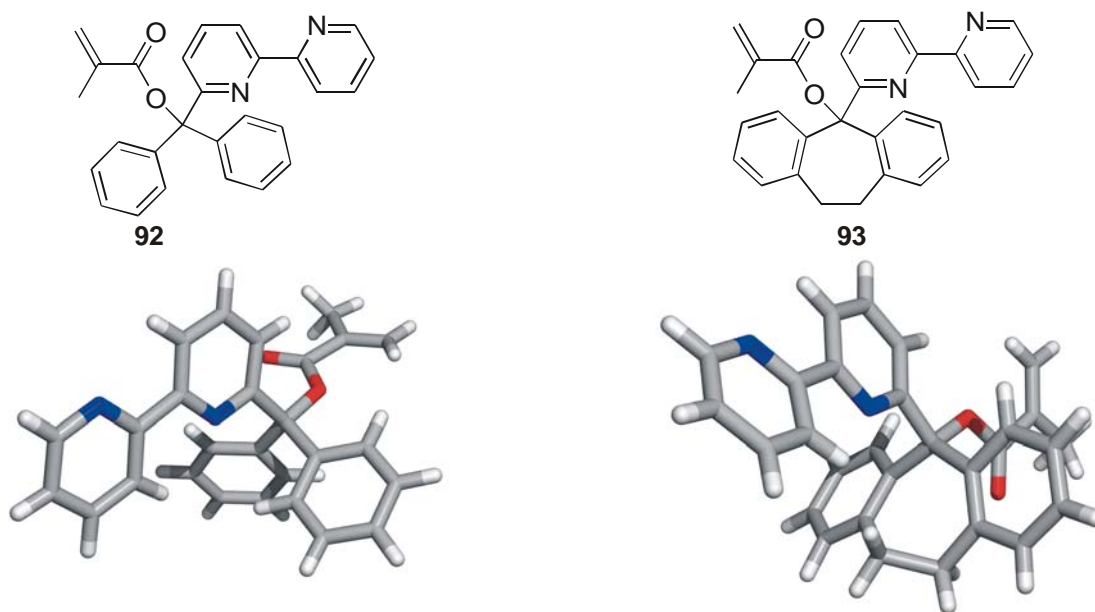


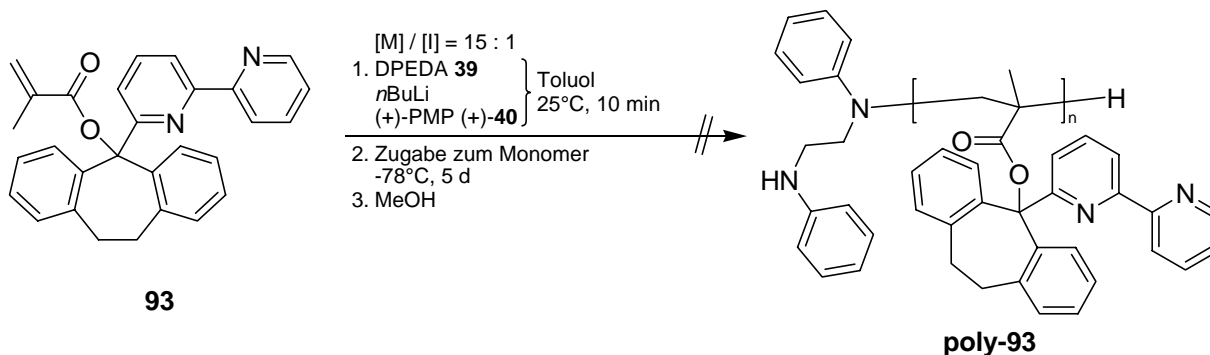
Abbildung 4-3: Kristallstrukturen von 6BiPyDMA **92** und 6BiPyDBSMA **93**.

Es ist zu erkennen, dass die beiden Phenylringe im nicht verbrückten Derivat **92** stärker verdreht angeordnet sind als im verbrückten Derivat **93**, wo sie fast in einer Ebene gehalten werden. Durch diese eingeschränkte Rotation der Aromaten ist der sterische Anspruch der Seitengruppe in **93** deutlich höher als im flexibleren Diphenyl-Derivat **92**. Auch die Donorposition des inneren Pyridinringes ist dadurch weniger leicht zugänglich, wodurch eine Komplexierung von Übergangsmetallen schwieriger sein dürfte.

4.1.2 Polymerisations-, Komplexierungs- und Katalyseversuche

Polymerisation:

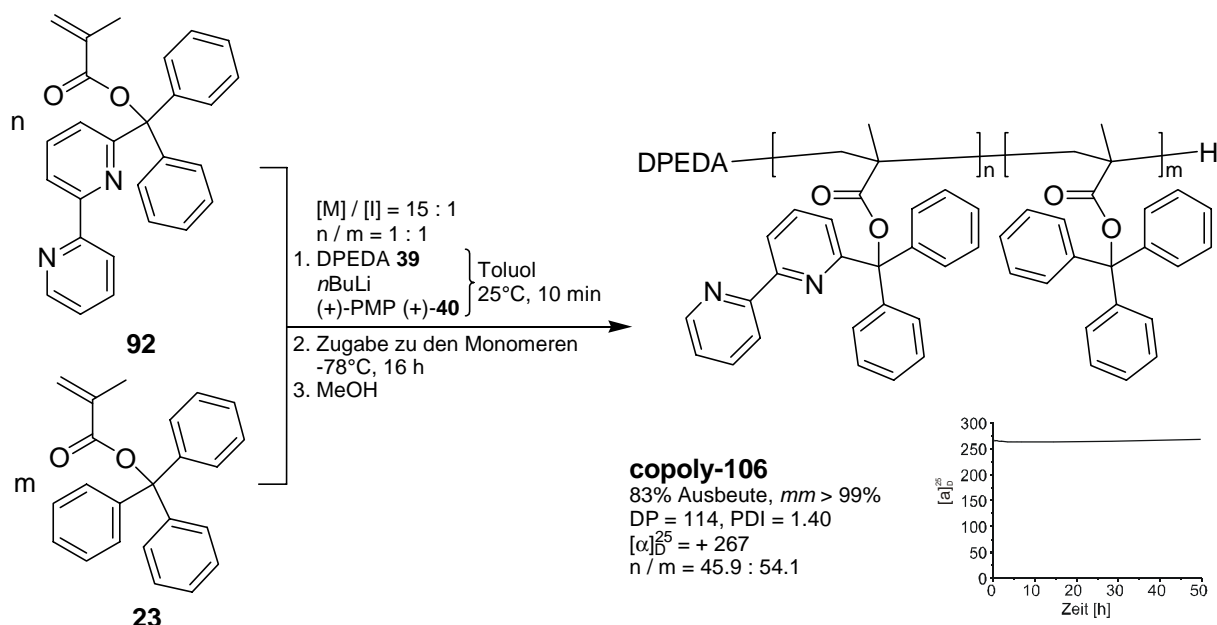
Zur Polymerisation von **93** unter Standardbedingungen wurden 15 Äquivalente 6BiPyDBSMA **93** pro Initiatoräquivalent eingesetzt (Schema 4-5).



Schema 4-5: Polymerisationsversuch von 6BiPyDBSMA **93**.

Trotz fünftägiger Reaktionszeit konnte kein Polymer **poly-93** isoliert werden. Lediglich die eingesetzten Edukte konnten reisoliert werden. Grund für die Inaktivität ist vermutlich der für die Polymerisation zu große sterische Anspruch der Seitenkette des Monomers.

6BiPyDMA **92** wurde als 1 : 1-Gemisch mit TrMA **23** copolymerisiert (Schema 4-6).

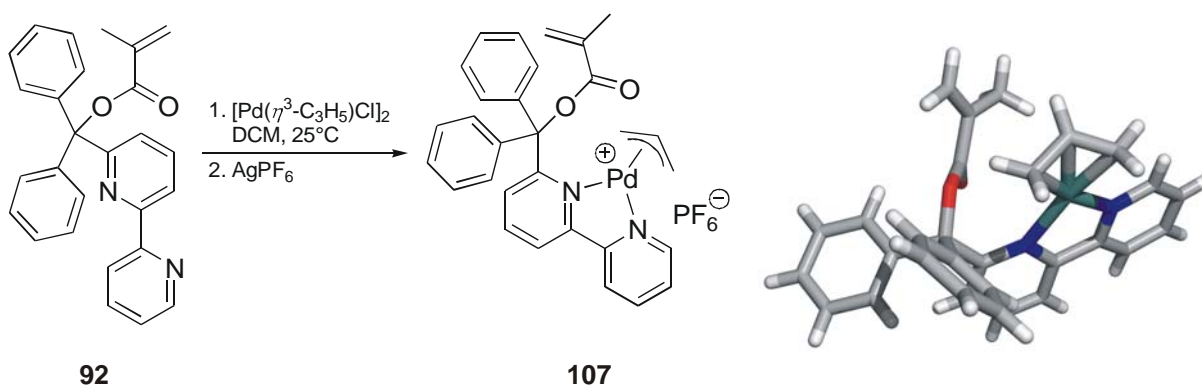


Schema 4-6: Copolymerisation von 6BiPyDMA **92** mit TrMA **23**.

Die Umsetzung von jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden Monomere pro Initiatoräquivalent lieferte das Polymer **copoly-106** mit einer sehr guten Ausbeute von 83%. Die Kettenlänge ist mit 114 Einheiten recht groß, und auch die Molmassenverteilung ist mit einem PDI von 1.40 sehr breit. Der konstant hohe Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +267$ bei rein isotaktischer Konfiguration spricht für eine einhändig helikale Konformation. Somit ist erstmalig die Synthese eines Bipyridin-substituierten helikal-chiralen Polymethacrylats gelungen.

Komplexierungsuntersuchung:

Voraussetzung für eine erfolgreiche Metallkatalyse ist die Fähigkeit des Liganden, das eingesetzte Übergangsmetall, beispielsweise Palladium, zu komplexieren. Daher wurde das Monomer **92** zunächst als Ligand in einem Komplexierungsexperiment eingesetzt. Zur Herstellung von Einkristallen wurde das Monomer **92** mit Allylpalladiumchlorid-Dimer in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Gegenion mit AgPF_6 getauscht. Der Komplex **107** konnte nach Kristallisation aus Dichlormethan mit Ether in einkristalliner Form isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Schema 4-7).



Schema 4-7: Herstellung und Kristallstruktur des Palladiumkomplexes **107** mit 6BiPyDMA **92** als Ligand. Das Gegenion sowie Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Die Kristallstruktur zeigt eine bidentate Komplexierung des Palladiums durch die beiden Stickstoffatome der Bipyridyleinheit. Besonders auffällig ist die Orientierung der Bipyridyl-Gruppe relativ zum Methacrylsäure-Rest. Durch den hohen sterischen Anspruch der Phenyl-Substituenten ist die Bindung vom zentralen Kohlenstoffatom der Seitengruppe zum Pyridin so gedreht, dass das Palladium *syn* zum Ester vorliegt.

Katalyseversuche:

Da eine Komplexierung von Palladium möglich war, wurden das Monomer **92** sowie das Copolymer **copoly-106** in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) als Liganden eingesetzt (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac-11* mit DMM: 6BiPyDMA **92** und Poly-(6BiPyDMA-co-TrMA) **copoly-106** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausb [%]
1	92	10 ^[c]	0	20	0 ^[b]
2	92	10	25	28	0 ^[b]
3	copoly-106	25	25	96	0 ^[b]

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Laut DC-Kontrolle kein Umsatz. ^[c]Der Katalysatorkomplex wurde hier durch einstündiges Rühren bei 25°C generiert.

Aufgrund der bidentaten Komplexierung sollten Bipyridin-substituierte Derivate sehr aktive Komplexe bilden, falls katalytische Aktivität vorhanden ist. Das Monomer **92** wurde zunächst mit 10 mol% Palladium bei 0°C getestet (#1). Da kein Umsatz zu beobachten war führte man den nächsten Versuch bei Raumtemperatur durch (#2). Trotz erhöhter Temperatur ließ sich auch diesmal kein Umsatz beobachten.

Um festzustellen, ob das Polymer **copoly-106** eventuell durch windungsübergreifende Komplexierung katalytisch aktive Katalysatoren bildet, wurde es ebenfalls in der Testkatalyse

eingesetzt (#3). Obwohl 25 mol% Katalysator bei Raumtemperatur eingesetzt wurden konnte auch hier nach 96 Stunden kein Umsatz beobachtet werden.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass die in 6-Position substituierten Bipyridin-Derivate wegen des zu großen sterischen Anspruchs um die Donorposition herum trotz der Möglichkeit zur bidentaten Komplexierung keine katalytisch aktiven Komplexe bilden können. Auch konnte kein windungsübergreifender Komplex, der katalytische Aktivität aufweist, gebildet werden.

4.2 4-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethacrylat

Es war gelungen, ein Bipyridin-substituiertes Polymer **copoly-106** herzustellen. Da dieses jedoch katalytisch inaktiv war, wurde das Regioisomer zu **92** mit 1,3-Abstand der beiden Substituenten am zentralen Pyridin untersucht. Dieses ist das in 4-Position angeknüpfte Derivat 4-BiPyDMA **108** (Abbildung 4-4).

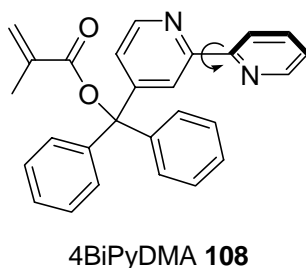
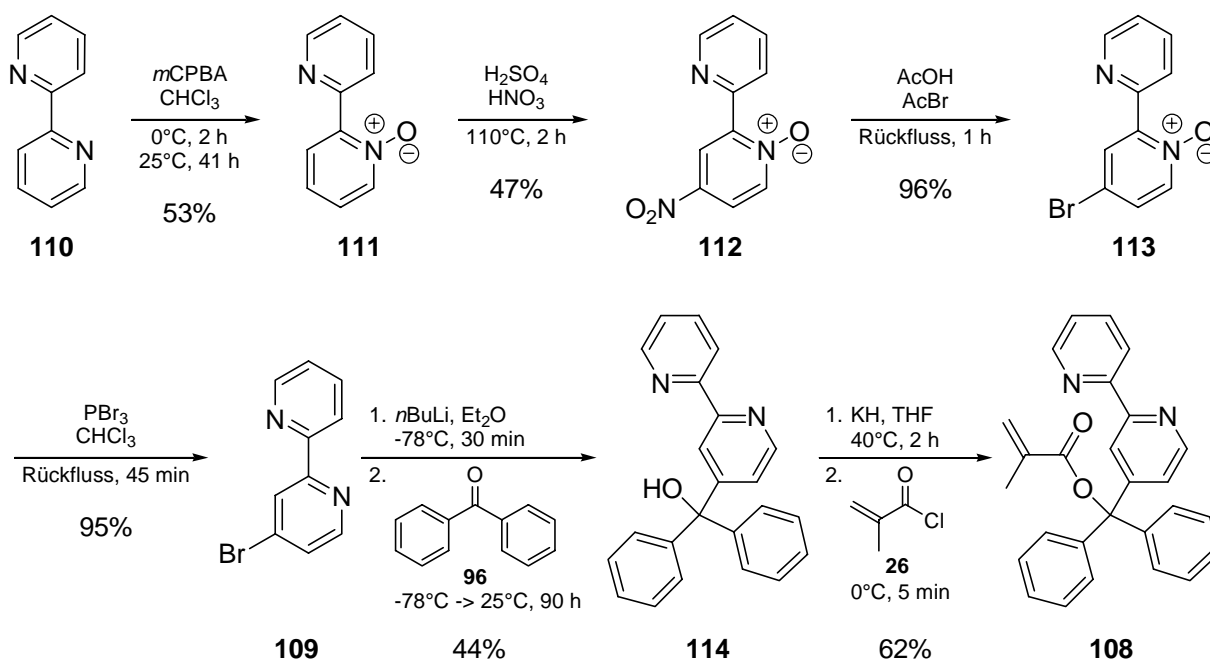


Abbildung 4-4: 4-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethacrylat **108**.

Dieses Monomer weist ebenfalls keine Substitution einer der *para*-Positionen auf, so dass die damit verbundenen Probleme bei der Polymerisation ausgeschlossen werden konnten.

4.2.1 Synthese des Monomers

Das für eine zum vorigen Abschnitt analoge Synthesestrategie (vgl. Schema 4-1, S. 64) benötigte Edukt 2,4-Dibrompyridin ist nicht kommerziell erhältlich und nur in vier Stufen zugänglich. Daher wurde entgegen der obigen Argumentation die alternative Variante über das literaturbekannte 4-Brom-2,2'-bipyridin **109**^[71] gewählt. In Schema 4-8 ist die von 2,2'-Bipyridin **110** ausgehende sechsstufige Synthese des Monomers **108** gezeigt.



Schema 4-8: Herstellung von 4BiPyDMA **108**.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,2'-Bipyridin **110** konnte durch Oxidation mit einem Äquivalent *m*CPBA^[72] das Mono-*N*-oxid **111** durch einfache Extraktion in 53% Ausbeute isoliert werden. Das zweifach oxidierte Nebenprodukt blieb in der wässrigen Phase zurück. Die anschließende regioselektive Nitrierung in einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure^[73] lieferte das saubere Nitro-*N*-oxid **112** als Rohprodukt in 47% Ausbeute. Auch hier konnten die Nebenprodukte durch Extraktion entfernt werden. Die folgende Substitution der Nitrogruppe durch Brom gelang in Eisessig/Acetylbromid^[73] fast quantitativ. Das 4-Brom-2,2'-bipyridin-*N*-oxid **113** wurde ohne Reinigung in der nächsten Stufe mit PBr₃ in Chloroform zum 4-Brom-2,2'-bipyridin **109** reduziert.^[73] Nach flashchromatographischer Reinigung der Rohsubstanz konnten 95% Produkt isoliert werden. Die Gesamtausbeute über vier Stufen ist mit 22% deutlich höher als die Vergleichsausbeute von 12.5% des allerdings 6,6'-dimethylierten Produkts.^[73]

Nach Metallierung des Bromids **109** mit *n*BuLi und Umsetzung mit Benzophenon **96** unter Standardbedingungen konnte der Triarylmethylalkohol **114** in 44% Ausbeute isoliert werden. Dieser wurde durch Deprotonierung mit Kaliumhydrid und anschließende Zugabe von Methacrylsäurechlorid **26** in 62% Ausbeute zum Monomer **108** verestert.

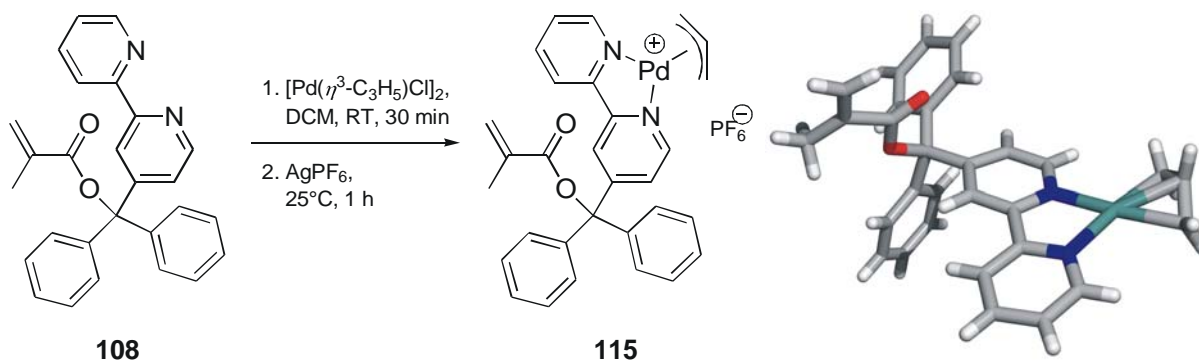
Das 4-Bipyridyl-substituierte Monomer **108** konnte über sechs Stufen ausgehend von Bipyridin **110** in 6% Ausbeute hergestellt werden.

4.2.2 Komplexierungs-, Katalyse- und Polymerisationsversuche

Komplexierung:

Im Monomer **108** sind die Positionen *ortho* zu beiden Stickstoffen am Bipyridin nicht besetzt. Daher ist die sterische Abschirmung um die Donoratome geringer, als dies bei den 6-BiPy-Derivaten **92** und **93** der Fall ist. Daher war zu erwarten, dass das Monomer zum einen Palladium gut bidentat komplexieren kann, zum anderen sollte ein solcher Komplex katalytisch hoch aktiv sein, da die Annäherung der Katalysesubstrate an das Palladium nicht gehindert sein sollte.

Zunächst wurde ein Komplexierungsversuch durchgeführt. Durch Rühren einer Lösung eines halben Äquivalents Allylpalladiumchlorid-Dimer mit einem Äquivalent **108** für 30 Minuten in Dichlormethan und anschließenden Ligandenaustausch mit AgPF_6 konnte der Komplex **115** hergestellt werden (Schema 4-9).



Schema 4-9: Herstellung des Palladium-4BiPyDMA-Komplexes **115** und dessen Kristallstruktur.

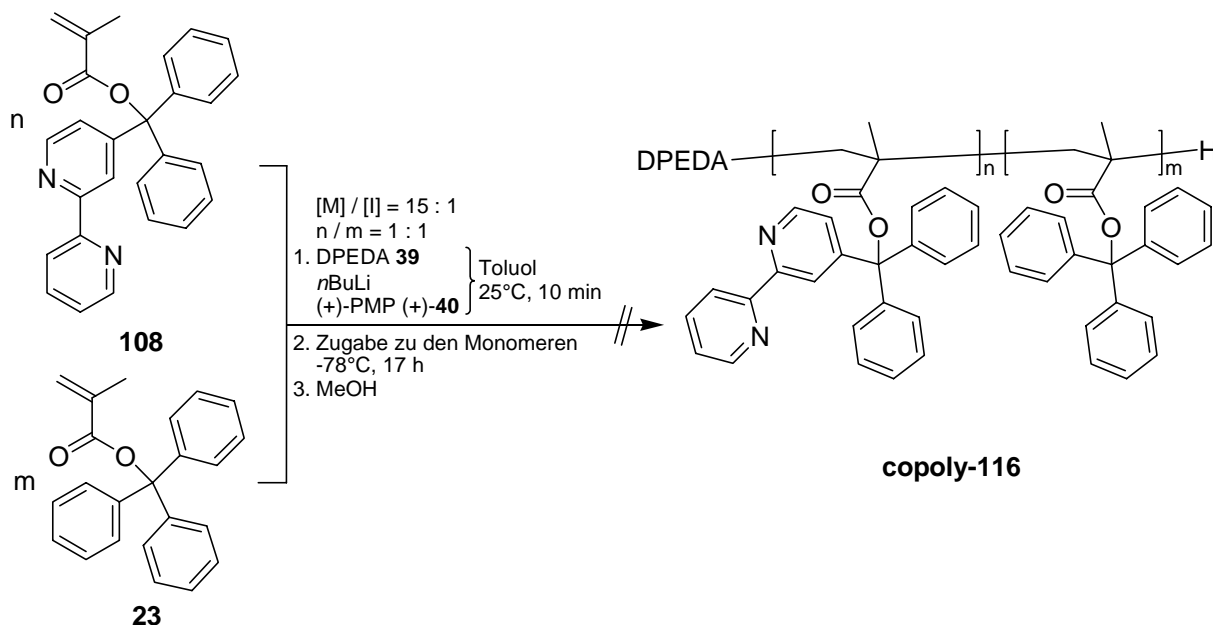
Durch Kristallisieren in einer Diffusionskammer aus Dichlormethan mit Ether konnten Einkristalle gewonnen werden, deren Kristallstruktur ebenfalls abgebildet ist. Man erkennt die bidentate Komplexierung des Palladiums sowie den geringen sterischen Anspruch um den Allylteil herum. Es war also eine hohe katalytische Aktivität des Komplexes zu erwarten.

Katalyse:

Als Katalyse wurde die allylische Substitution an DPPA *rac*-**11** (vgl. Kapitel 2.2.3) mit 10 mol% Palladium bei 0°C durchgeführt. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet, und das Produkt konnte mit quantitativer Ausbeute erhalten werden. Der gebildete Palladium-Komplex **115** ist damit deutlich reaktiver als der von M. Holbach hergestellte Komplex des 5-BiPy-substituierten Methacrylats **69**, der unter gleichen Bedingungen erst nach zwei Stunden vollständigen Umsatz zeigte (vgl. Schema 2-12, S. 29).^[23]

Polymerisation:

4BiPyDMA **108** wurde als 1 : 1-Gemisch mit TrMA **23** copolymerisiert (Schema 4-10).



Schema 4-10: Versuch zur Copolymerisation von 4BiPyDMA **108** mit TrMA **23**.

Nach 17-stündiger Reaktion konnte allerdings kein Polymer isoliert werden. Stattdessen wurde lediglich ein Gemisch der beiden eingesetzten Monomere in der in Methanol löslichen Fraktion gefunden.

Es zeigte sich, dass nicht die Substitution in *para*-Position eines der Aromaten alleine für das Ausbleiben der Polymerisation verantwortlich sein kann. Wäre dies der Fall, so hätte die Polymerisation des 4-(2,2'-Bipyridyl)-Derivates **108** gelingen müssen. Es ist klar ersichtlich, dass nur solche Methacrylat-Monomere polymerisierbar sind, die einerseits keine Chelatisierung des Lithiums erlauben, deren sterischer Anspruch andererseits allerdings auch innerhalb enger Grenzen liegen muss, um die Polymerisation überhaupt zu ermöglichen. Die Monomere 4BiPyDMA **108** und 6BiPyDBSMA **92** sind die beiden Extrembeispiele hierfür. Das 4-BiPy-substituierte **108**, das wegen der leicht zugänglichen chelatisierenden Donor-Zange katalytisch hoch aktive Komplexe mit Palladium bilden kann, ist wegen dieser hohen Tendenz zur Komplexierung nicht zur Polymerisation geeignet. Das 6-BiPy-substituierte **92**, dessen Chelat-Zange sterisch stärker abgeschirmt ist, so dass eine Komplexierung des Lithiums während der Polymerisation erschwert wird, bildet wegen dieses hohen Raumanpruchs der Substituenten um die Bipyridyleinheit herum keine katalytisch aktiven Komplexe.

Es schien aus den zuvor genannten Zusammenhängen wenig aussichtsreich, weitere Bipyridin-Derivate zu untersuchen. Deshalb wurde im Folgenden versucht, das bisher erfolgreichste System mit zwei identischen Pyridinringen in der Monomereinheit gezielt zu variieren, um so die Selektivitäten während der Katalyse zu erhöhen.

5 Bis-2-pyridyl-substituierte Methacrylate

Die bisher besten Ergebnisse bei der Verwendung helikal-chiraler Polymethacrylaten in der asymmetrischen Katalyse wurden mit dem in Kapitel 2.2.3, S. 24 beschriebenen Copolymer **copoly-22** des Bis-2-pyridyl-substituierten Methacrylats PB2PyMA **38** erzielt. Die in Abbildung 2-6, S. 26 gezeigte Kristallstruktur des Palladium-Komplexes **67** zeigt, dass der Allylteil sterisch wenig abgeschirmt ist. Eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs um den Allylteil herum scheint daher sinnvoll, um den Chiralitätstransfer zum katalytisch aktiven Zentrum zu verbessern. In Abbildung 5-1 sind in der Struktur **117** sinnvolle Positionen für eine Substitution zur Vergrößerung des sterischen Anspruchs um die Donorpositionen gezeigt.

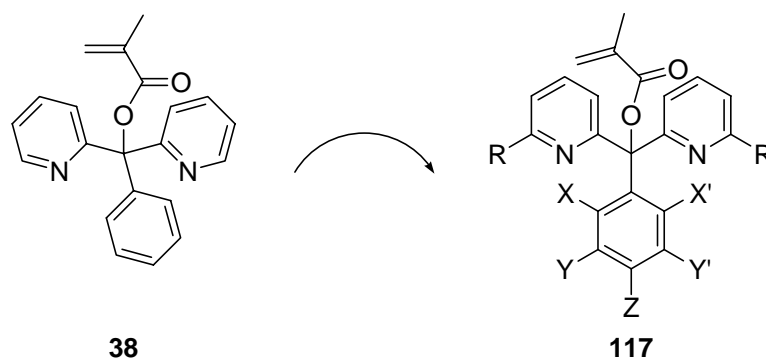


Abbildung 5-1: PB2PyMA **38** und sinnvolle Positionen für eine Substitution.

Zur Vermeidung eines stereogenen Carbinolzentrums in der Seitenkette, müssen entweder beide Pyridyl-Substituenten auf gleiche Weise (R) oder der Phenyl-Substituent (X, Y, Z) substituiert werden. Zunächst wurde die Substitution der beiden Pyridyl-Ringe (R in **117**) untersucht, da so der sterische Anspruch direkt an den Donoratomen vergrößert wird.

5.1 Variation der beiden Pyridyl-Substituenten

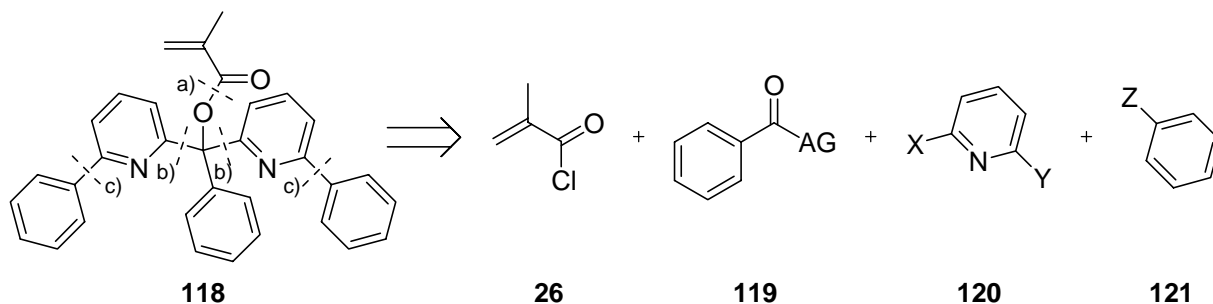
Durch die Komplexierung von Palladium wird die Konformation der beiden Pyridyl-Substituenten fixiert, wodurch Substituenten in *ortho*-Position zum Stickstoff immer in Richtung des Allylteils im Komplex ausgerichtet werden und so das Reaktionszentrum optimal umgeben könnten. Als Substituent R in **117** wurde Phenyl gewählt. Dieser

Substituent ist einfach einzuführen und bietet einen hohen sterischen Anspruch. Durch die Möglichkeit von π -stacking ist zusätzlich zum sterischen Anspruch eine elektronische Wechselwirkung mit aromatischen Substituenten am Allylteil möglich. So wurde als Zielmonomer Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methacrylat (PB6PPyMA) **118** gewählt.

5.1.1 Synthese des Monomers und Polymerisation

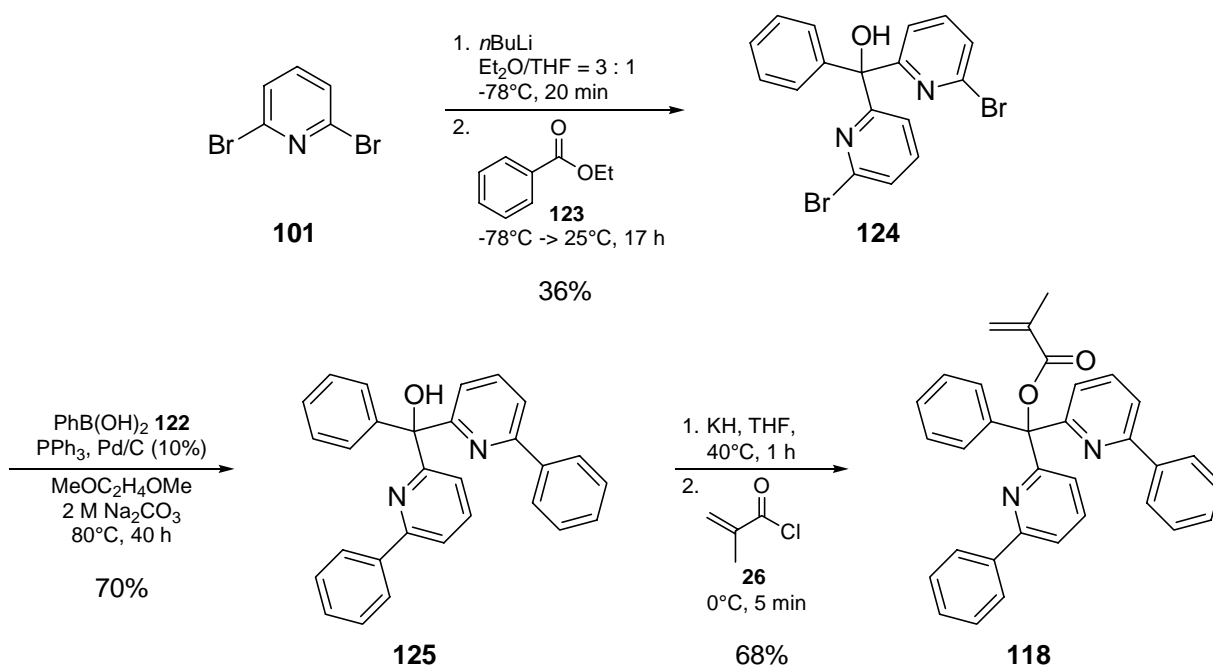
Monomersynthese:

In Schema 5-1 ist die retrosynthetische Analyse des Monomers **118** gezeigt.



Schema 5-1: Retrosynthese von PB6PPyMA **118**.

Nach dem für die Methacrylate üblichen Schnitt a) an der Ester-Gruppe kann die durch b) getrennte Bindung des Triarylteils durch nukleophilen Angriff eines metallierten Pyridins an ein Benzoessäure-Derivat **119** mit geeigneter Abgangsgruppe (AG) aufgebaut werden. Der phenylische Substituent sollte durch eine Kreuzkupplung einfach einzuführen sein (c), so dass sich als Edukte ein 2,6-disubstituiertes Pyridin **120** sowie funktionalisiertes Benzol **121** ergeben. X muss einfach in ein Metall wie Lithium oder Magnesium überführbar sein. Die Kombination von Y und Z muss für die Kreuzkupplung geeignet sein, entweder mit Y = Halogen und Z = Metall oder mit Y = Metall und Z = Halogen. Um eine Polymerisation des bifunktionalen Pyridins unter Kreuzkupplungsbedingungen zu vermeiden, erschien es nicht sinnvoll, metalliertes Halopyridin zu verwenden, so dass die Wahl auf die kommerziell erhältliche Phenylboronsäure **122** als Transmetallierungsreagenz für die Kreuzkupplung fiel. Bei der Wahl des bifunktionalen Pyridins **120** sind die gleichen Überlegungen wie im Kapitel 4.1.1, S. 64 anzustellen. Daher fiel auch hier die Wahl auf 2,6-Dibrompyridin **101** als Edukt. Die Herstellung des Monomers ist in Schema 5-2 gezeigt.



Schema 5-2: Herstellung von PB6PPyMA **118**.

Nach Monolithiierung von 2,6-Dibrompyridin **101** in Ether und THF, das wegen der geringen Löslichkeit des Eduktes in Ether zugesetzt wurde, wurde Benzoessäureethylester **123** zugegeben. Der Triarylmethylalkohol **124** konnte mit Hilfe einer Kieselgelfritte in 36% Ausbeute isoliert werden. Die anschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung wurde in Anlehnung an die Literatur^[74] durchgeführt. Die Palladium-katalysierte Umsetzung mit Phenylboronsäure **122** wurde in Dimethoxyethan mit Natriumcarbonat und Triphenylphosphan bei 80°C durchgeführt. Der Alkohol **125** konnte flashchromatographisch in 70% Ausbeute isoliert werden. Die anschließende Deprotonierung mit Kaliumhydrid und Umsetzung Methacrylsäurechlorid **26** geschah unter Standardbedingungen und lieferte das Monomer **118** nach flashchromatographischer Reinigung in 68% Ausbeute.

Es gelang, Einkristalle zu isolieren, deren Kristallstruktur in Abbildung 5-2 gezeigt ist.

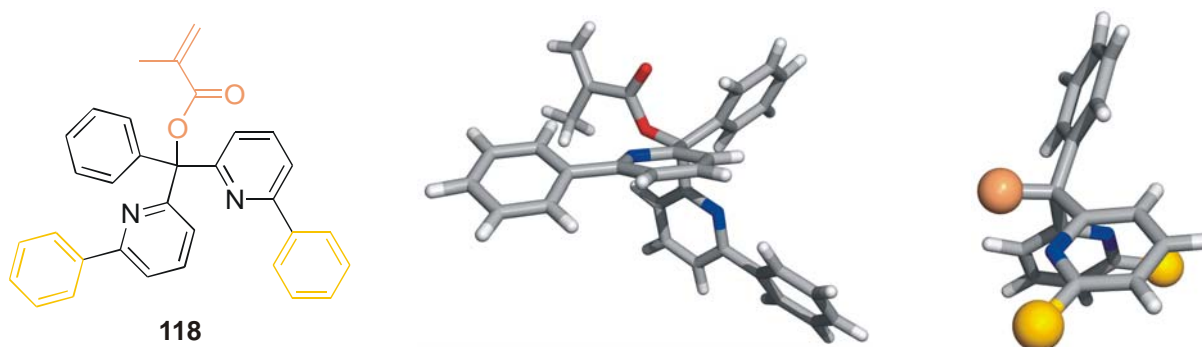
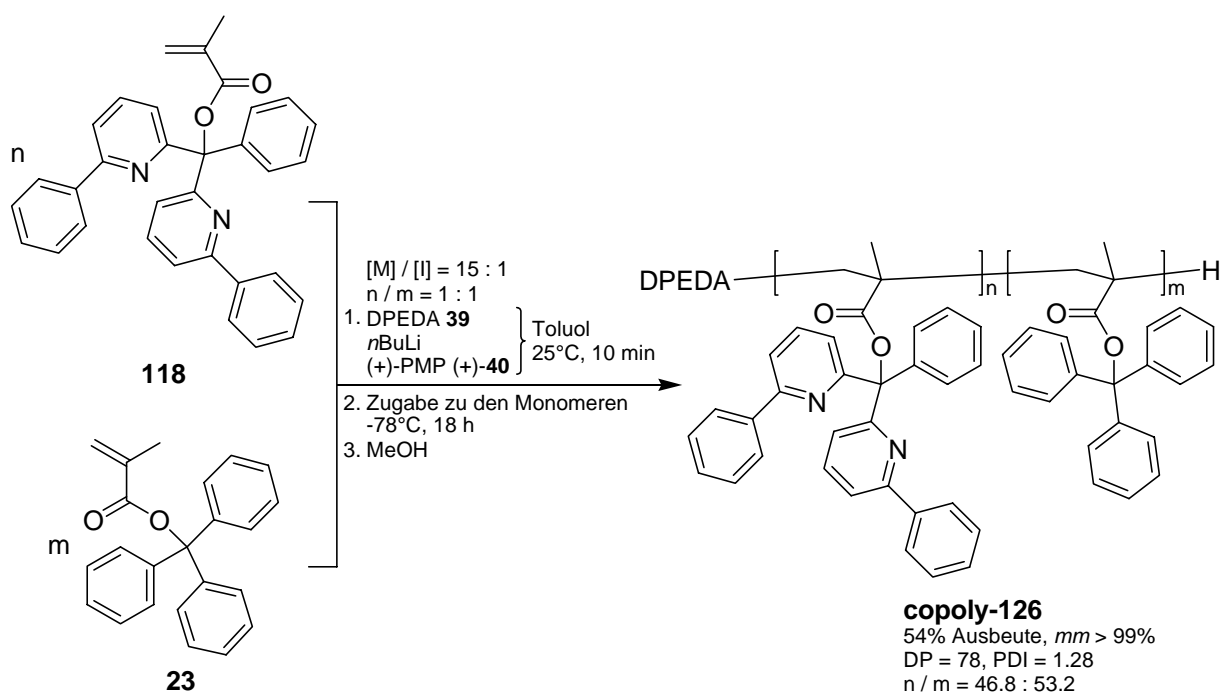


Abbildung 5-2: Kristallstruktur sowie ein Ausschnitt aus dieser Struktur von PB6PPyMA **118**.

Rechts ist der Triarylmethyl-Ausschnitt der Kristallstruktur gezeigt, die Phenyl-Substituenten (gelb) und der Methacrylatteil (rosé) wurden zur Übersichtlichkeit entfernt. Man erkennt, dass die Triarylmethyleinheit, anders als erwartet, keine propellerartige Konformation annimmt. Der freie Phenylring ist kaum verdreht, und die beiden Pyridinringe liegen fast parallel zueinander.

Polymerisation:

Dieses Ausweichen der Seitengruppe ist auf den hohen sterischen Anspruch der zusätzlichen Phenyleinheiten zurück zu führen, was eine geringe Reaktivität in der Polymerisationsreaktion erwarten ließ. Daher wurde auf einen Versuch zur Homopolymerisation verzichtet und nur die in Schema 5-3 gezeigte Copolymerisation mit TrMA **23** mit jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden Monomere pro Initiator durchgeführt.

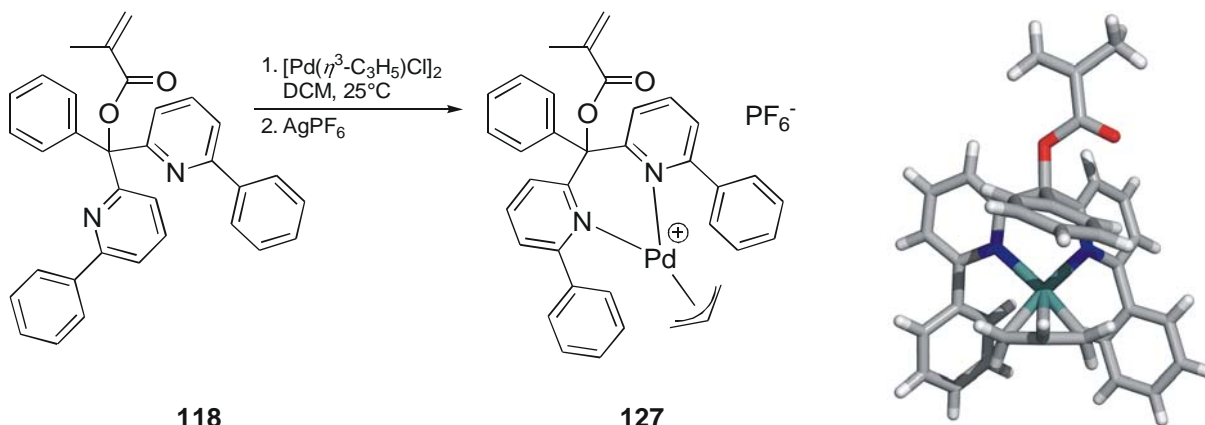


Schema 5-3: Copolymerisation von PB6PPyMA **118** mit TrMA **23**.

Nach 18-stündiger Reaktion konnte das Copolymer **copoly-126** als ein in viel Dichlormethan langsam löslicher Rückstand in 54% Ausbeute isoliert werden. Mit im Mittel 78 Monomereinheiten und einer breiten Molekulargewichtsverteilung von $PDI = 1.28$ war die Qualität des Polymers nicht gut. Die rein isotaktische Konfiguration des Rückgrates und das fast ideale Einbauverhältnis der beiden Monomere zeigten hingegen die erfolgreiche Polymerisation trotz des hohen sterischen Anspruchs. Da das Polymer nicht klar zu lösen war, wurde auf die Aufnahme des Drehwertes verzichtet.

5.1.2 Komplexierungs- und Katalyseversuche

Zunächst wurde untersucht, ob das Monomer in der Lage ist, Palladium zu komplexieren, wie dies in Schema 5-4 gezeigt ist.

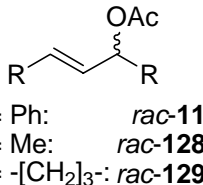

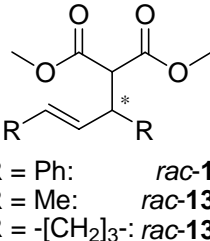


Schema 5-4: Herstellung und Kristallstruktur des Palladiumkomplexes **127**. Das Gegenion sowie Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan mit Ether in der Diffusionskammer wurden Einkristalle des Komplexes **127** gewonnen, deren Kristallstruktur ebenfalls in Schema 5-4 gezeigt ist. Man erkennt deutlich die bidentate Komplexierung des Palladiums durch die beiden Stickstoff-Atome und die große sterische Hinderung durch die beiden Phenyl-Substituenten um das Reaktionszentrum an den Enden des Allylteils herum. Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Orientierung des Allylteils verglichen mit der im Komplex **67** des Grundkörpers (vgl. Abbildung 2-6, S. 26) um 180° gedreht ist.

Zur Katalyse wurden das Monomer **118** und das Polymer **copoly-126** in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution von DPPA *rac-11* mit DMM (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt (Tabelle 5-1).

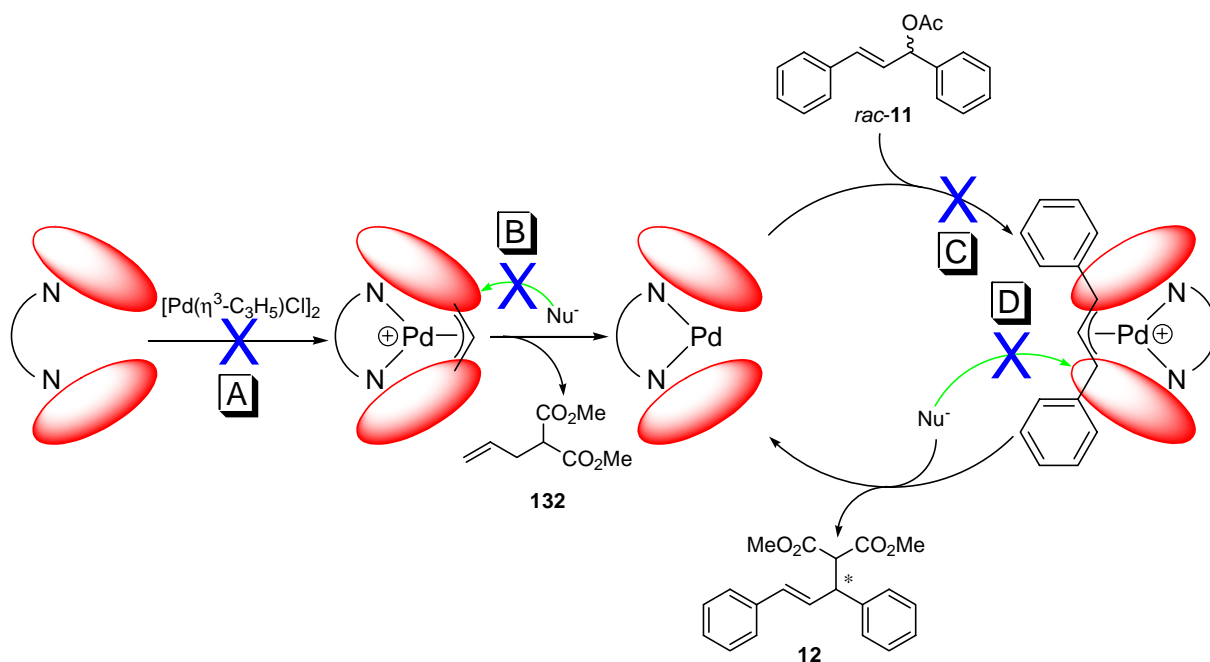
Tabelle 5-1: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac-11*, 1,3-Dimethylprop-2-enyl-1-acetat *rac-128* und Cyclohexenylacetat *rac-129* mit DMM: PB6PPyMA **118**, Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) **copoly-126** bzw. PPh₃ als Liganden.^[a]

							
#	R	Edukt	Ligand	mol% Pd	T [°C]	t [h]	Umsatz [%] ^[b]
1	Ph	<i>rac-11</i>	118	25	0	20	0
2	Ph	<i>rac-11</i>	118	25 ^[c]	25	98	0
3	Ph	<i>rac-11</i>	copoly-126	25	25	98	0
4	Me	<i>rac-128</i>	PPh ₃	25	0	22	quant.
5	Me	<i>rac-128</i>	118	25	0	48	0
6	Me	<i>rac-128</i>	copoly-126	25	0	48	0
7	-[CH ₂] ₃ -	<i>rac-129</i>	PPh ₃	25	0	22	quant.
8	-[CH ₂] ₃ -	<i>rac-129</i>	118	25	0	48	0
9	-[CH ₂] ₃ -	<i>rac-129</i>	copoly-126	25	0	48	0

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Laut DC-Kontrolle. ^[c]Der Katalysator wurde hier durch einstündiges Rühren bei 40°C generiert.

Zunächst wurde die Katalyse mit 25 mol% Katalysator und dem Monomer **118** als Ligand bei 0°C durchgeführt (#1). Obwohl das Monomer einen Chelatkomplex mit Palladium bilden kann, zeigte die DC-Kontrolle nach 20 Stunden keinen Umsatz. Zur Steigerung der Aktivität wurde der Versuch bei 25°C wiederholt (#2). Trotz 98-stündiger Reaktionszeit konnte auch hier keine Umsetzung beobachtet werden. Der parallel durchgeführte Versuch mit dem polymeren Ligand **copoly-126** und 25 mol% Katalysator bei 25°C lieferte ebenfalls keinen Umsatz (#3).

Die Katalyse kann durch den hohen sterischen Anspruch des Liganden an mehreren Stellen im Reaktionszyklus, der in Schema 5-5 vereinfacht gezeigt ist, scheitern.



Schema 5-5: Allgemeine schematische Darstellung des Katalysezyklus mit möglichen Gründen für ein Scheitern der Katalyse. Rote Ellipsen stellen hohen sterischen Anspruch dar.

Im ersten Schritt muss Palladium vom Ligand komplexiert werden. Gelingt dies nicht, so ist keine Katalyse möglich (A). Nach einer erfolgreichen Komplexbildung muss das aus dem Precursor stammende Allylfragment durch Addition von überschüssigem Nukleophil aus dem Komplex als Substitutionsprodukt **132** verdrängt werden, um einen Palladium(0)-Komplex zu generieren. Der Angriff des Nukleophils könnte durch den hohen sterischen Anspruch um die Enden des Allylteils herum gestört werden (B). Im eigentlichen Katalysezyklus lagert sich das Edukt DPPA *rac*-**11** unter Austritt von Acetat an das Palladium an, um den η^3 -Komplex zu bilden. Der hohe sterische Anspruch um das Palladium herum könnte verantwortlich sein für ein Ausbleiben der Anlagerung des größeren Phenyl-substituierten Allyl-Liganden, so dass der Zyklus an dieser Stelle nicht gestartet werden kann (C). Um das Produkt **12** zu bilden und gleichzeitig den Palladium(0)-Komplex wieder frei zu setzen, muss das Nukleophil in gleicher Weise wie am Allylrest addieren und den Liganden dadurch aus dem Komplex entfernen. Durch den im Vergleich zu Allyl größeren Liganden könnte dieser Angriff stärker gehindert sein als zuvor (D).

Um zu untersuchen, ob der sterische Anspruch des Allylsubstrates für das Scheitern der Reaktion verantwortlich ist (C bzw. D), wurden die Katalyseexperimente mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substraten 1,3-Dimethylprop-2-enyl-1-acetat *rac*-**128**^[75] (Tabelle

5-1, #5, #6) als auch Cyclohexenylacetat *rac*-**129**^[75] (Tabelle 5-1, #8, #9) durchgeführt. Als Kontrollexperiment wurden beide Katalysen ebenfalls mit Tetrakis-(triphenylphosphan)-palladium als Katalysator durchgeführt (#4, #7). Alle Experimente wurden mit 25 mol% Katalysator bei 0°C durchgeführt. Beide Kontrollexperimente führten laut DC-Kontrolle rasch zu den Substitutionsprodukten *rac*-**130** bzw. *rac*-**131**, nach 22 Stunden zeigte die DC-Kontrolle quantitativen Umsatz. Im Gegensatz hierzu konnte weder bei den Monomer- (#5, #8) noch bei den Polymerkatalysen (#6, #9) Produktbildung beobachtet werden.

Diese Experimente lassen keinen Schluss darüber zu, welcher der oben genannten Gründe verantwortlich für das Scheitern der Katalyse ist. Wäre die Katalyse mit kleineren Substraten erfolgreich gewesen, so könnten die in Schema 5-5 mit A und B gekennzeichneten Probleme ausgeschlossen werden.

Um das Komplexierungsverhalten (Schritt A) in Schema 5-5 auf andere Weise zu analysieren, wurde eine Lösung von 20 mg des Methacrylats **118** und 7.6 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer ($[N] / [Pd] = 2 : 1$) in 0.7 ml CD_2Cl_2 hergestellt und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 5-3).

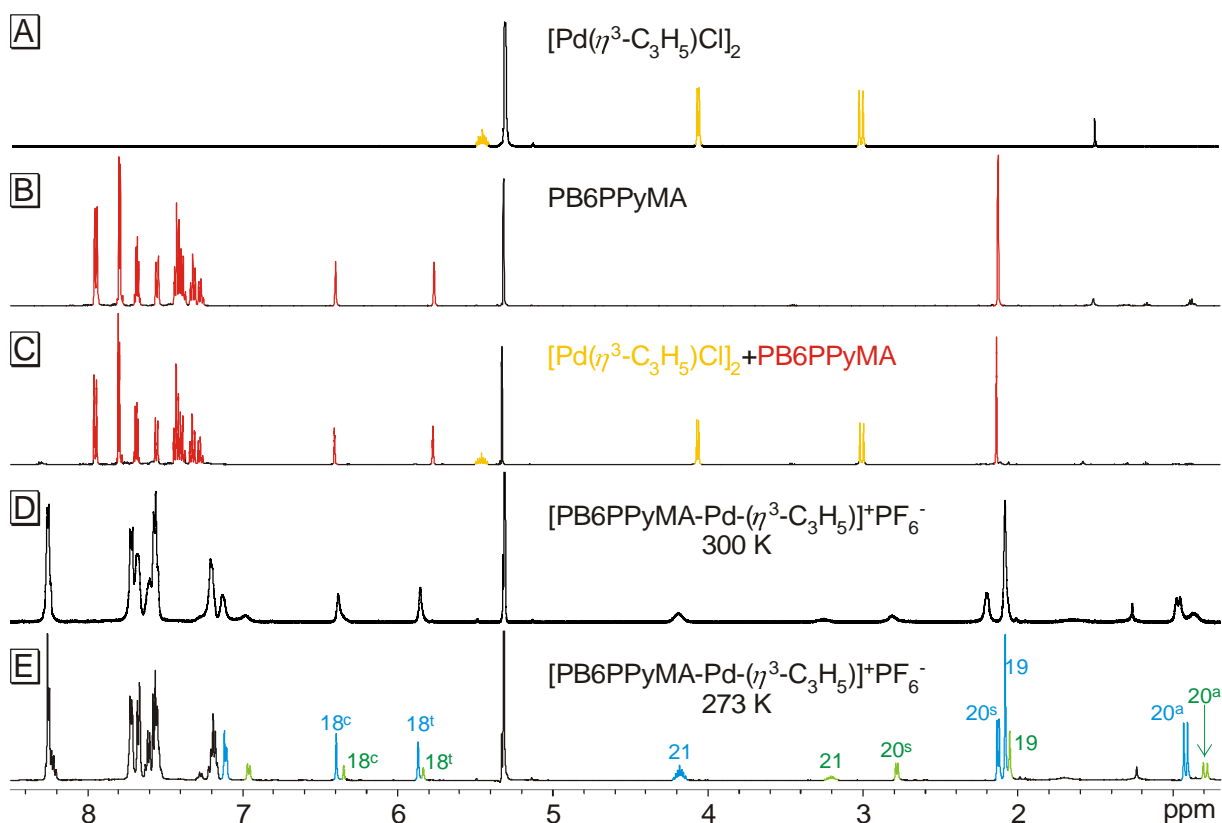


Abbildung 5-3: 1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei 300 K. Die Nummerierung entspricht der in Abbildung 5-4, S. 84. A: Allylpalladiumchlorid-Dimer, B: PB6PPyMA **118**, C: Allylpalladiumchlorid-Dimer und PB6PPyMA **118**, D: Allylpalladiumchlorid-Dimer und PB6PPyMA **118** nach Zugabe von $AgPF_6$, E: wie D, jedoch bei 273 K.

Zum Vergleich ist in Spektrum A Allylpalladiumchlorid-Dimer und in Spektrum B das freie Monomer **118** gezeigt. Im Spektrum der Mischung (C) erkennt man ein äquimolares Vorliegen von Allylpalladiumchlorid-Dimer (gelb) und PB6PPyMA **118** (rot), jedoch keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexierung des Palladiums durch das Monomer. Dies zeigt, dass der sterische Anspruch des Monomers um die Donorpositionen herum zu groß ist, um unter den gegebenen Bedingungen Palladium zu komplexieren, weshalb die Katalysereaktion ausbleibt (A in Schema 5-5).

Die in Schema 5-4, S. 79 gezeigte Kristallstruktur des Komplexes **127** beweist, dass eine bidentate Komplexierung des Palladiums, die zumindest im Kristall stabil ist, durch einen Wechsel des Gegenions zu Hexafluorophosphat erzwungen werden kann. Daher wurde die zuvor verwendete NMR-Lösung mit 10.5 mg Silberhexafluorophosphat versetzt und der sich bildende Niederschlag durch einen Spritzenfilter abgetrennt. Nach Einengen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in 0.7 ml CD_2Cl_2 zeigte das Protonenspektrum bei Raumtemperatur keine Signale der beiden Edukte mehr (D). Man erkennt eine Vielzahl stark verbreiteter Signale, die das Vorliegen eines dynamischen Systems vermuten lassen. Daher wurde die Messung bei 273 K wiederholt (E). Bei dieser Temperatur sind zwei Signalsätze (blau und grün) mit scharfen Linien im Verhältnis 73 : 27 zu erkennen.

In Abbildung 5-4 sind die hochfeldigen Ausschnitte des DQF-COSY und des HSQC-Spektrums der Probe bei dieser Temperatur gezeigt.

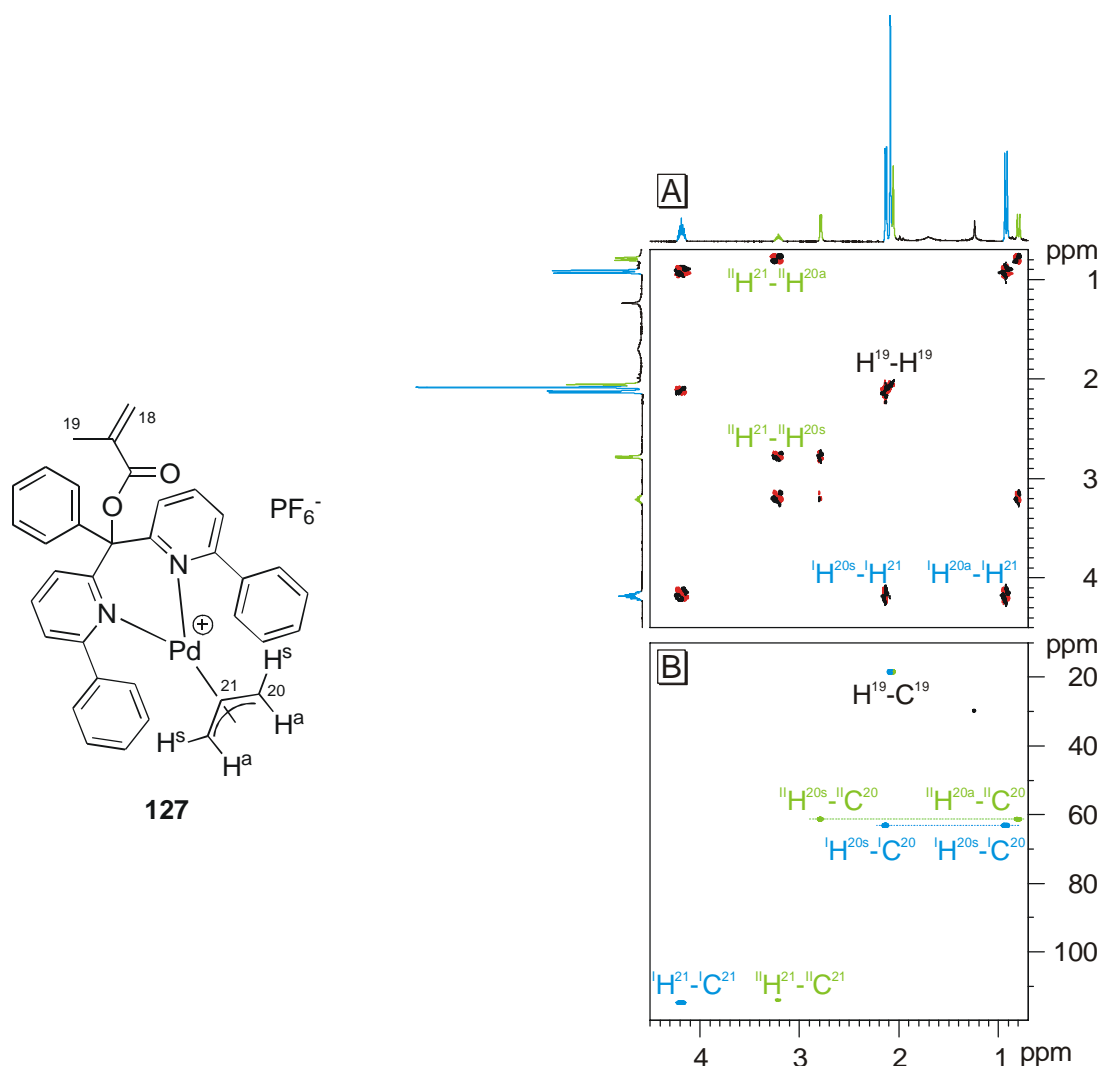


Abbildung 5-4 : Ausschnitte aus dem DQF-COSY (A) und HSQC-Spektrum (B) des Komplexes **127**. Im HSQC-Spektrum sind die Signale der beiden Isomere farblich gekennzeichnet.

Man erkennt für beide Signalsätze ein Protonensignal der Intensität 3 bei ca. 2.0 ppm, das von der Methylgruppe aus dem Methacrylatteil ($19-H_3$) stammt. Die ^{13}C -Verschiebung ist in beiden Isomeren ca. 18 ppm. Daneben erkennt man im Protonenspektrum für beide Spezies ein Triplet von Triplets der Intensität 1 ($21-H_1$) und zwei Dubletts, jeweils der Intensität 2 ($20-H^s_2$, $20-H^a_2$). Die Kopplungskonstanten zwischen den Dubletts und dem Triplet von Triplets betragen jeweils 6.9 Hz bzw. 12.4 Hz. Dieses Kopplungsmuster ist typisch für einen symmetrischen η^3 -Allyl-Komplex. Die chemischen Verschiebungen der Protonen unterscheiden sich jedoch stark von denen, die M. Holbach für den analogen Komplex des Grundkörpers fand.^[23]

Das HSQC-Spektrum zeigt für beide Spezies nur jeweils ein Signal für die beiden Kohlenstoffatome am Ende des Allylteils (20). Es handelt sich also um bidentat komplexierte Palladium-Komplexe, da nur so die Symmetrie im Allylteil erhalten bleibt.

Um festzustellen, ob es sich um zwei im dynamischen Gleichgewicht vorliegende Isomere handelt, wurde ein NOESY-Spektrum mit 200 ms Mischzeit aufgenommen, das in Abbildung 5-5 dargestellt ist.

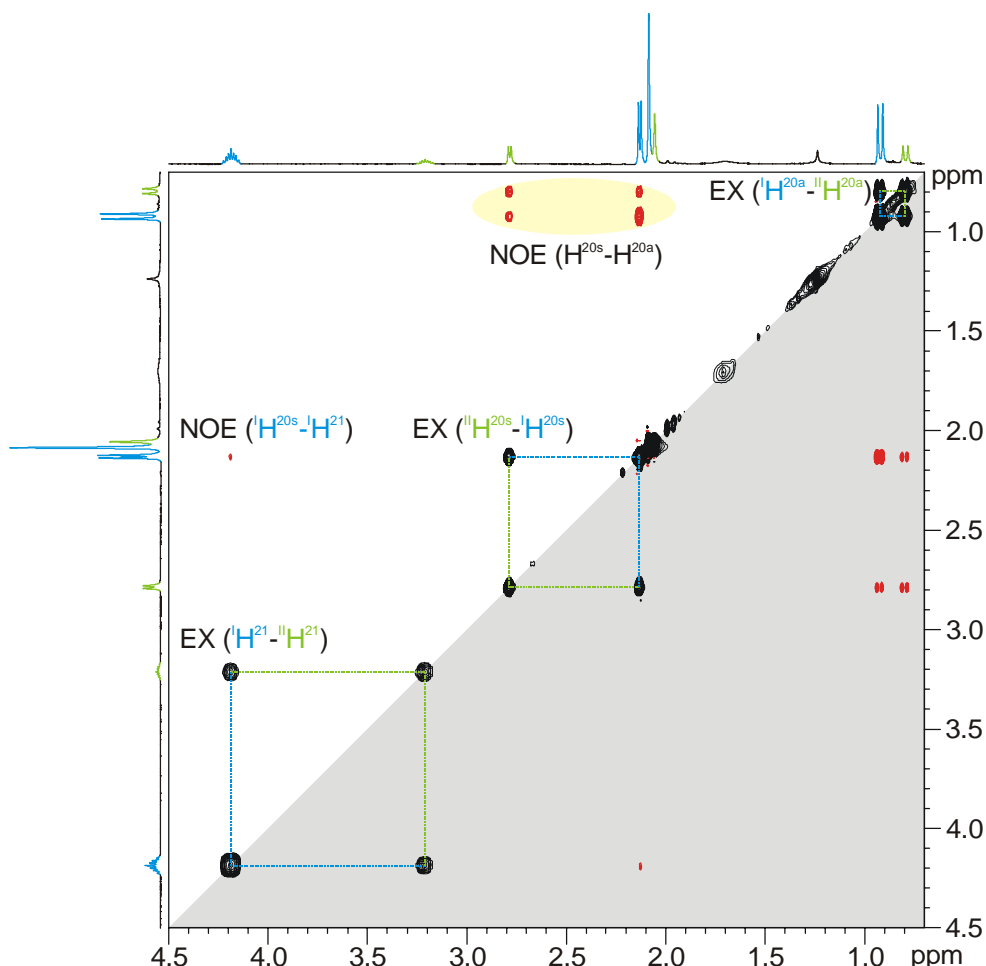
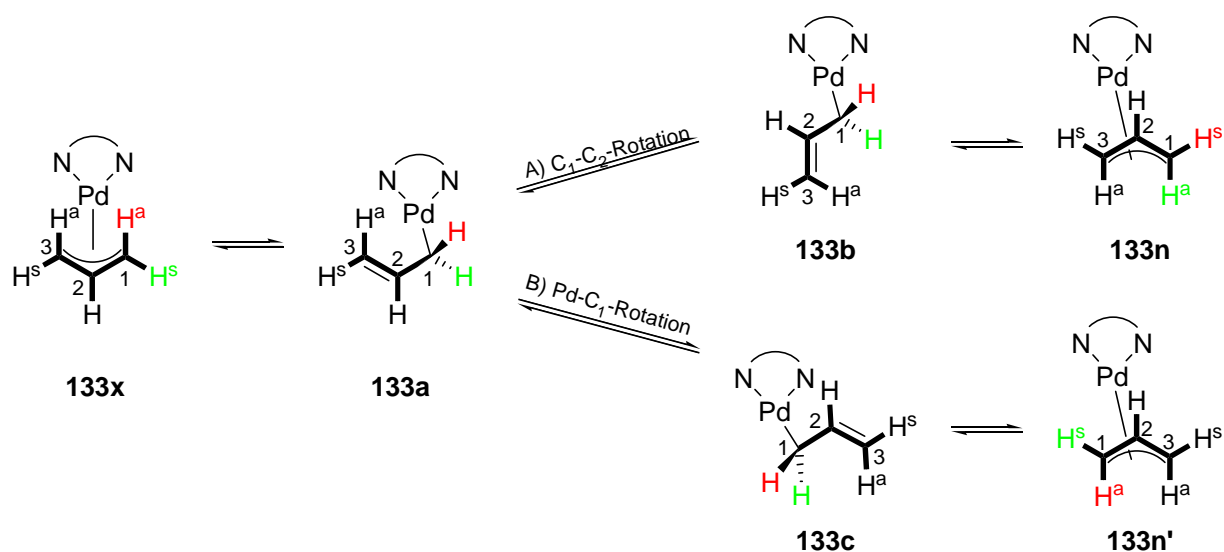


Abbildung 5-5: NOESY-Spektrum des Komplexes **127** bei 273 K, $t_{\text{mix}} = 200$ ms. Grau unterlegt ist der symmetrische Bereich „unterhalb“ der Diagonalen.

Da in NOESY-Spektren im Idealfall die Bereiche oberhalb und unterhalb der Diagonale symmetrisch sind, sind nur die Signale im oberen Bereich markiert. Der grau unterlegte untere Teil enthält die gespiegelten Signale. Neben den erwarteten NOE-Signalen (rot) innerhalb der Allyleinheit erkennt man deutliche Austausch-Signale zwischen den beiden Spezies. Man findet Signale zwischen den Protonen am zentralen Kohlenstoffatom ($^I\text{H}^{21}$ - $^II\text{H}^{21}$), zwischen den *syn*-Protonen am Allylende ($^II\text{H}^{20s}$ - $^I\text{H}^{20s}$) sowie zwischen den *anti*-Protonen am Allylende ($^I\text{H}^{20a}$ - $^II\text{H}^{20a}$). Zwischen den *syn*- und den *anti*-Protonen kann kein Austauschsignal gefunden werden.

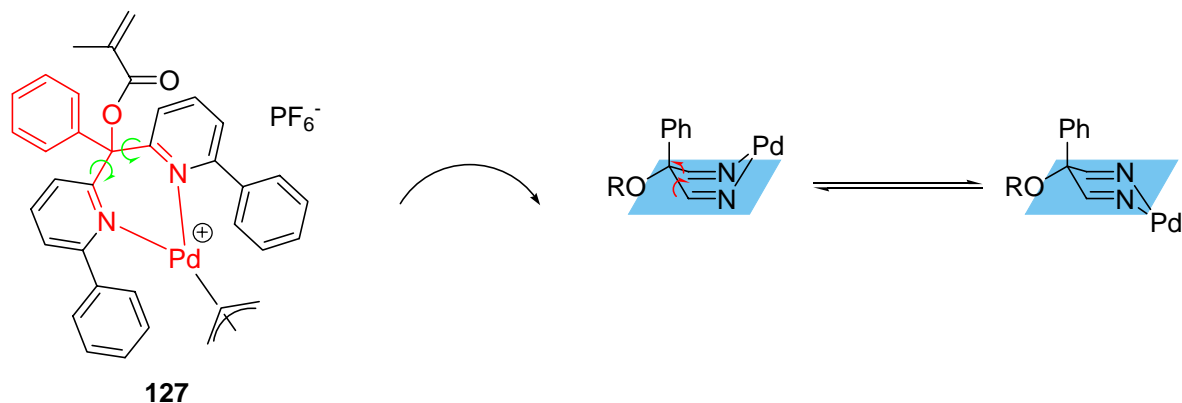
Es wurde vermutet, dass es sich um die beiden von anderen Systemen bekannten Konfigurationsisomere **133x** und **133n** des η^3 -Allylpalladium-Komplexes handelt, die in Schema 5-6 gezeigt sind.^[76]



Schema 5-6: Mögliche π - σ - π -Umwandlungen eines η^3 -Allylpalladium-Komplexes **133**.

Für die Umlagerung vom *exo*- **133x** zum *endo*-Komplex **133n** sind zwei Wege denkbar, die beide nach einem π - σ - π -Mechanismus verlaufen. Nach einem C-Pd-Bindungsbruch unter Ausbildung des σ -Komplexes **133a** ist eine Rotation entweder um die C_1 - C_2 -Bindung (Weg A) oder um die C_1 -Pd-Bindung (Weg B) denkbar. Im ersten Fall entsteht der aus **133b** hervorgegangene π -Komplex **133n**. Es fällt auf, dass die rot bzw. grün markierten *syn*- und *anti*-Protonen an C_1 vertauscht wurden. Im zweiten Fall entsteht über das Rotationsisomer **133c** der analoge Komplex **133n'**, jedoch sind hier diese Protonen nicht vertauscht. Eine Rotation um C_1 - C_2 ruft im NOESY-Spektrum daher ein Austauschsignal zwischen *anti*- und *syn*-Protonen hervor. Fehlt dieses Signal, so muss von einer C_1 -Pd-Rotation ausgegangen werden. In der Literatur ist für Komplexe des unsubstituierten Allyl-Grundkörpers der erstgenannte Weg A) beschrieben.^[76] In dem hier gezeigten Fall fehlt jedoch das entscheidende Austauschsignal, daher scheint die Umwandlung über den ungewöhnlichen Weg B) zu verlaufen.

Eine zweite mögliche Erklärung für das Vorliegen der beiden Spezies könnten auch die beiden durch Rotation der beiden Phenylringe um die C-C-Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom der Seitenkette entstandenen Konformationsisomere sein. In Schema 5-7 ist diese Konformationsänderung am zentralen Sechsring, der durch das Palladium, die beiden Pyridin-Ringe und das zentrale Kohlenstoffatom gebildet wird, gezeigt.



Schema 5-7: Mögliche Konformationsisomere des Komplexes **127**.

Die beiden Konformere unterscheiden sich in der relativen Anordnung des Palladiums und des Phenyl-Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom bezüglich der blau angedeuteten, durch die vier Atome der Pyridinringe gebildeten Ebene. Einmal sind beide auf der gleichen Seite, wie links gezeigt, einmal auf entgegengesetzten Seiten (rechts). Diese Interpretation würde auch den Unterschied der chemischen Verschiebungen der Signale der Allylprotonen in diesem Komplex gegenüber den von M. Holbach im Komplex des Grundkörpers gefundenen^[23] erklären. Unterstützt wird diese Interpretation von der unterschiedlichen Geometrie des Allylteils im Kristall des Komplexes **127** (vgl. Schema 5-4, S. 79) im Vergleich zum Komplex **67** (vgl. Abbildung 2-6, S. 26).

Es wurde also gezeigt, dass in Lösung mit Chlorid als Gegenion nicht der benötigte Komplex vorlag. Durch einen Tausch des Gegenions zu Hexafluorophosphat konnte die Komplexbildung des Palladiums erzwungen werden, so dass der zuvor gescheiterte Auftaktschritt A (siehe Schema 5-5, S. 81) dadurch überwunden werden können sollte. Daher wurden die Katalyseexperimente aus Tabelle 5-1, S. 80 mit DPPA *rac*-**11** als Edukt wiederholt. Es wurden jeweils 25 mol% Palladium eingesetzt. Allerdings wurde diesmal zur Lösung des Liganden **118** bzw. **copoly-126** und des Allylpalladiumchlorid-Dimers eine entsprechende Menge Silberhexafluorophosphat zugegeben und für 45 Minuten bei 25°C gerührt (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: PB6PPyMA **118** bzw. Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) **copoly-126** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	T [°C]	t [d]	Umsatz [%] ^[b]
1	118	25 ^[c]	0 -> 25	8	0
2	copoly-126	25 ^[c]	0 -> 25	8	0
3	copoly-126	25	0 -> 25	8	0

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt, allerdings wurde eine entsprechende Menge AgPF₆ zur Lösung des Liganden und des Allylpalladiumchlorid-Dimers gegeben. ^[b]Laut DC-Kontrolle. ^[c]Der nach dem Anionenaustausch entstehende Niederschlag wurde abfiltriert.

Die Lösung des Monomerkomplexes (#1) wurde anschließend über einen Spritzenfilter filtriert, um das ausgefallene Silberchlorid abzutrennen. Nach Kühlen auf 0°C wurden dann die restlichen Katalyseprodukte zugespritzt. Trotz der nun vermutlich gelungenen Komplexierung des Palladiums konnte selbst nach acht Tagen Reaktionszeit und Erwärmen auf Raumtemperatur keine Produktbildung beobachtet werden.

Parallel wurden zwei Versuche mit dem polymeren Liganden unternommen. Nach der Zugabe des Silberhexafluorophosphates wurde eine Mischung ebenfalls filtriert (#2), die zweite nicht, um auszuschließen, dass der Polymerkomplex im Filter zurückbleibt (#3). Nach Kühlen auf 0°C wurden ebenfalls die Katalyseprodukte zugegeben. Auch hier konnte in beiden Fällen keine Produktbildung beobachtet werden. Die zunächst gelbliche Lösung des filtrierten Ansatzes wurde allerdings nach etwa vier Stunden dunkel und trüb, was vermutlich durch einen Niederschlag von Palladiumschwarz hervorgerufen wurde. Dies legte die Vermutung nahe, dass zwar das Chlorid aus dem Palladium-Komplex verdrängt wurde, eine Komplexierung durch den Polymerliganden wegen der zu großen sterischen Abschirmung aber nicht möglich war. Die trübe Mischung des nicht filtrierten Ansatzes wurde ebenfalls nach vier Stunden dunkel, was die beschriebene Schlussfolgerung unterstützt.

Es erschien wegen der großen Probleme bei der Komplexierung des Palladiums, die essenziell für die Katalyse ist, nicht sinnvoll, weitere Versuche mit kleineren Substraten zu unternehmen. Daher wurden im Folgenden Experimente zur Substitution des Phenyl-Substituenten durchgeführt.

5.2 Fluorierte Derivate

Als nächstes sollte der Einfluss von *ortho*-Substituenten am Phenylring auf die Konformation der Seitengruppe und die damit verbundenen katalytischen Eigenschaften getestet werden. Bei großen Substituenten waren Probleme bei der Polymerisation zu erwarten. Daher wurde Fluor gewählt, da dies ein sterisch wenig anspruchsvoller Substituent ist. Zielstrukturen waren also nach Struktur **117** in Abbildung 5-1, S. 75 mit $X = F$ und $X' = H$ bzw. $X = X' = F$ die Methacrylate 2FB2PyMA **134** sowie 2,6FB2PyMA **135** (Abbildung 5-6).

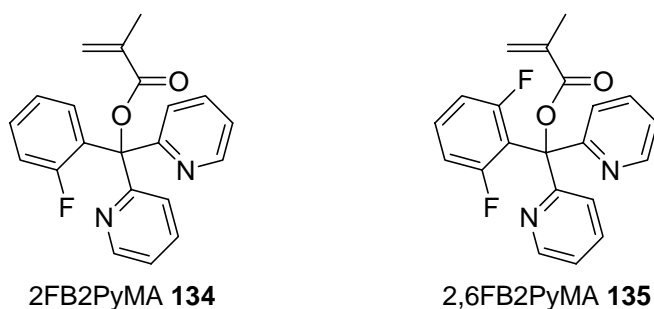
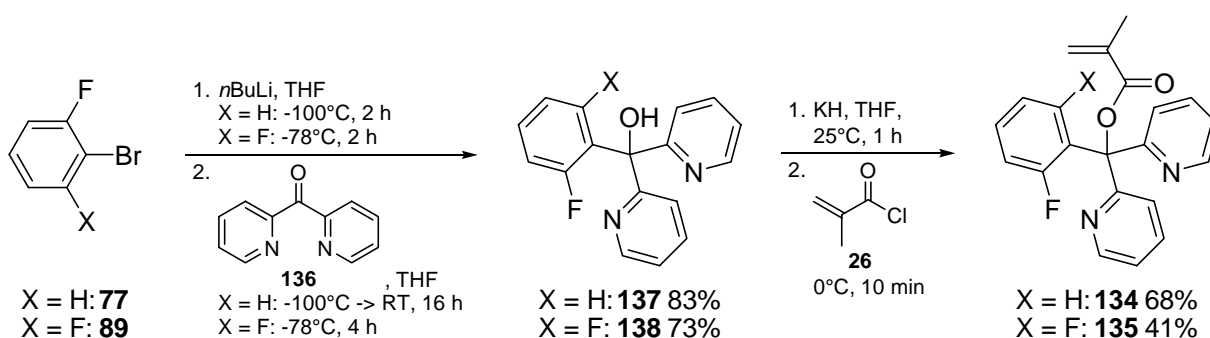


Abbildung 5-6: *Ortho*-fluorierte Bis-2-pyridyl-Monomere **134** und **135**.

5.2.1 Herstellung der Monomere

Die Herstellung der beiden Monomere 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2FB2PyMA) **134** und 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2,6FB2PyMA) **135** ist in Schema 5-8 gezeigt.



Schema 5-8: Herstellung der beiden fluorierten Monomere **134** und **135**.

Die Synthese wurde analog zu den bekannten Synthesen von Methacrylaten durchgeführt. Durch Brom-Lithium-Austausch am fluorierten Aromaten **77** bzw. **89** bei tiefer Temperatur wurde ein Nukleophil generiert, das mit Bis-(2-pyridyl)keton **136** zur Reaktion gebracht wurde. Im Fall des monofluorierten **77** wurde die Reaktion bei -100°C durchgeführt, um die in Schema 3-4, S. 39 diskutierte Eliminierung zu vermeiden. Die Triarylmethylalkohole **137**

und **138** konnten flashchromatographisch mit guten Ausbeuten von 83% bzw. 73% erhalten werden.

Die Deprotonierung mit Kaliumhydrid und anschließende Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid **26** bei 0°C gelang in sehr guten 68% für das monofluorierte Methacrylat **134** und in guten 41% Ausbeute im difluorierten Fall **135**.

5.2.2 Katalyse- und Polymerisationsversuche

Zunächst wurden beide Monomere als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt (Tabelle 5-3).

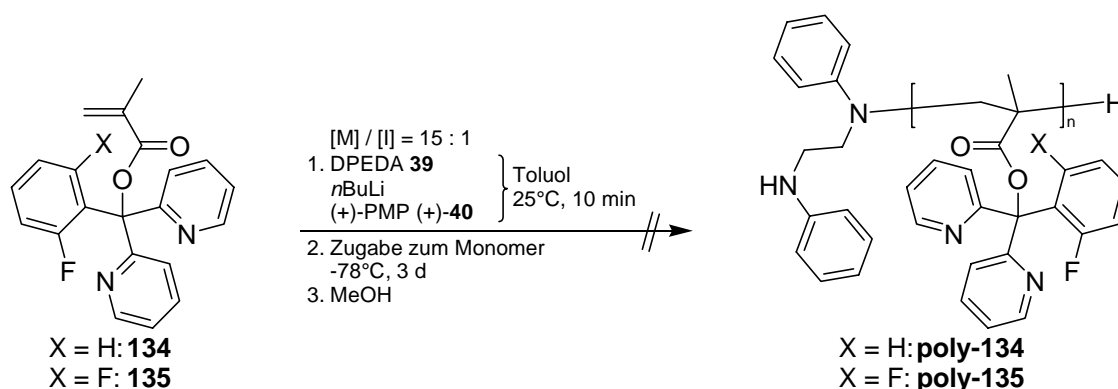
Tabelle 5-3: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: 2FB2PyMA **134** und 2,6FB2PyMA **135** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]
1	134	25	0	1	quant.
2	135	25	0	1	quant.
3	134	10	0	20	18
4	135	10	0	20	29

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie.

Beide Monomere bilden recht reaktive Palladiumkomplexe. Bei Einsatz von 25 mol% Katalysator war der Umsatz der Reaktion bei 0°C bereits nach einer Stunde quantitativ (#1, #2). Wurde die Katalysatorkonzentration auf 10 mol% reduziert, so konnten jedoch nach 20 Stunden lediglich 18% bzw. 29% Katalyseprodukt isoliert werden (#3, #4).

Beide Monomere wurden mit den in Schema 5-9 gezeigten Polymerisationsbedingungen umgesetzt.

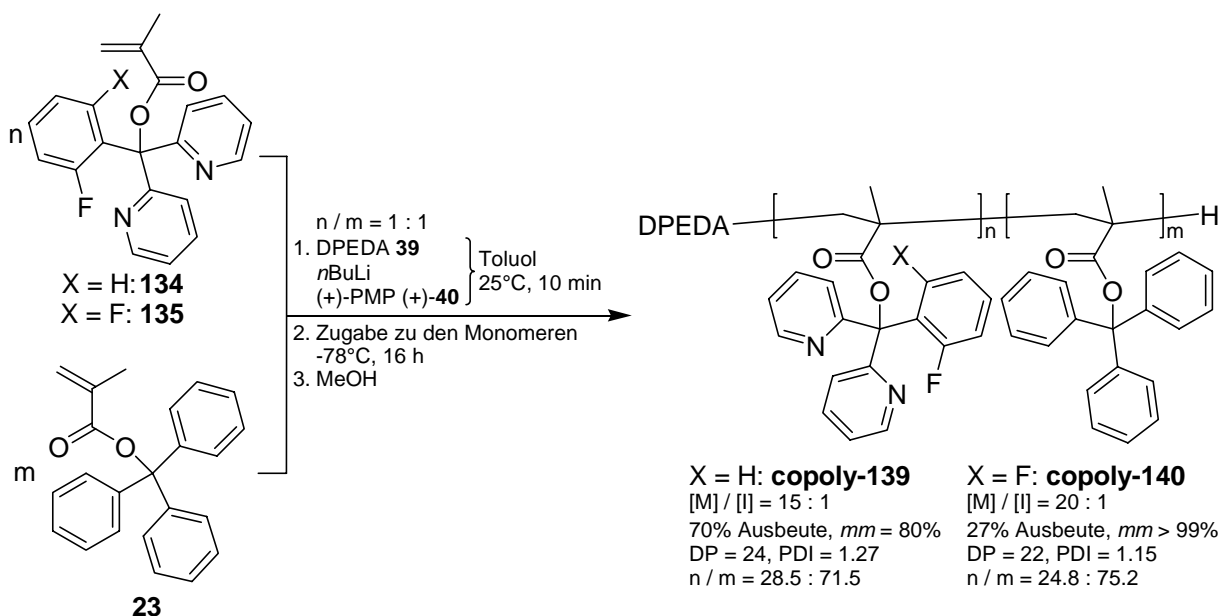


Schema 5-9: Homopolymerisationsversuche der beiden fluorierten Methacrylate **134** und **135**.

Es wurden jeweils 15 Äquivalente der beiden Monomere **134** bzw. **135** zur Polymerisation eingesetzt. Trotz dreitägiger Reaktion konnte in beiden Fällen lediglich das nicht umgesetzte

Monomer zurück erhalten werden. Es scheint, als ob die Substitution in *ortho*-Position den sterischen Anspruch des Phenylrings so weit vergrößert, dass die Flexibilität der Seitengruppe nicht ausreicht, um polymerisierbar zu sein.

Um die beiden Monomere dennoch polymerisieren zu können, wurde jeweils ein Versuch zur Copolymerisation mit TrMA **23** durchgeführt (Schema 5-10).



Schema 5-10: Copolymerisation der beiden fluorierten Methacrylate **134** und **135** mit TrMA **23**.

Es gelang, Copolymere **copoly-139** bzw. **copoly-140** beider Monomere aus Methanol auszufällen. Jedoch waren diese Polymere in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich, so dass sie nur mit THF aufgeschlämmt und auf Benzol / Hexan gegossen wurden. Die hierin unlöslichen Anteile wurden abzentrifugiert und getrocknet. Man erhielt 70% Ausbeute an **copoly-139** bzw. 27% Ausbeute an **copoly-140**. Die mittlere Kettenlänge ist mit 24 bzw. 22 Monomereinheiten recht gering und die Molgewichtsverteilung mit Werten für den PDI von 1.27 bzw. 1.15 nicht sehr gut. Es ist bemerkenswert, dass die Polymere trotz der geringen Molekulargewichte nicht löslich sind. Auch das Verhältnis der Monomere innerhalb der Polymere ist stark zu Gunsten des unfunktionalisierten TrMA **23** verschoben, was die geringe Reaktivität der fluorierten Monomere zeigt. Außerdem beeinflussen diese trotz des geringen Einbaus entscheidend die Eigenschaften des Polymers. Es scheint, als sei die Polymerisation der fluorierten Bis-2-pyridyl-derivate zwar möglich, jedoch sind die Polymere nicht als Liganden für die asymmetrische Katalyse geeignet. Daher wurde auf weitere Experimente zu fluorierten Methacrylaten verzichtet.

5.3 Biphenyl-substituierte Derivate

Als nächste Strukturtypen wurden in *meta*- oder *para*-Position monosubstituierte Derivate der Struktur **117** in Abbildung 5-1, S. 75 mit Y = Phenyl bzw. Z = Phenyl untersucht. Die Zielstrukturen 3BiPB2PyMA **141** und 4BiPB2PyMA **142** sind in Abbildung 5-7 gezeigt.

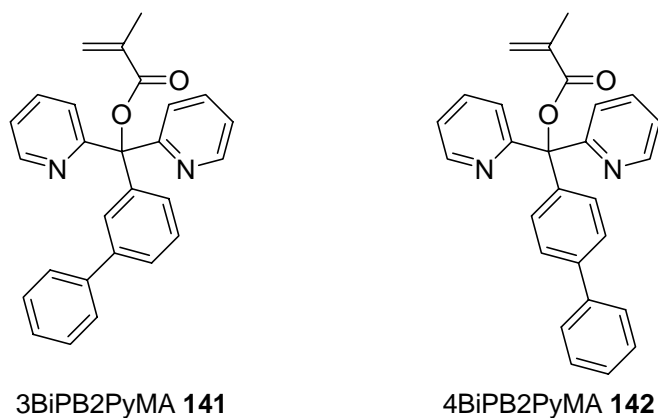


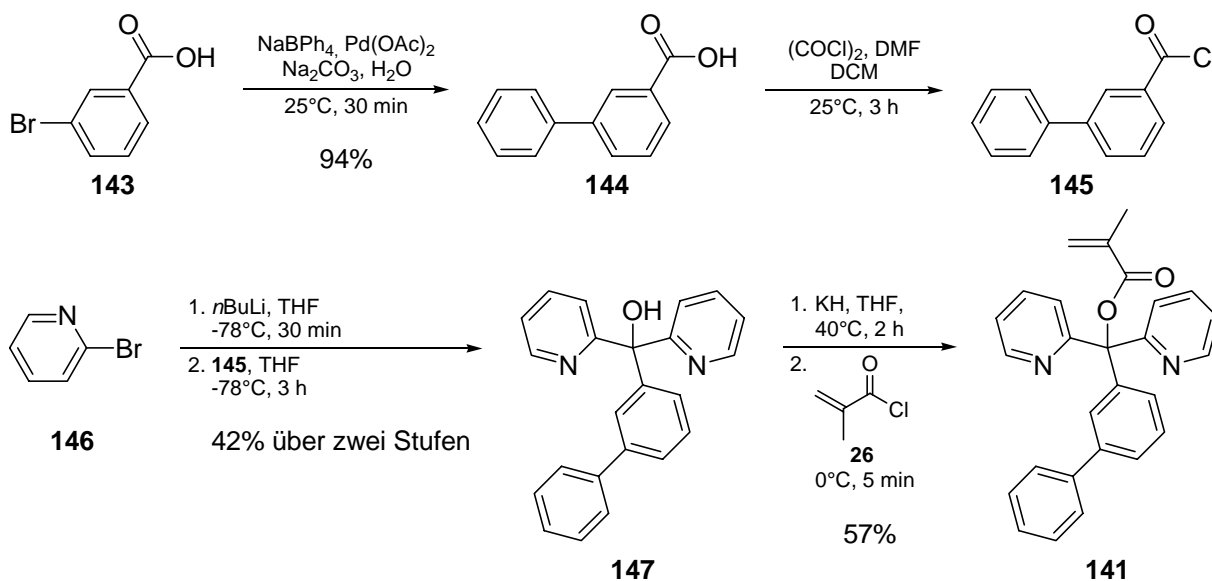
Abbildung 5-7: Biphenyl-substituierte Bis-2-pyridylderivate.

Dadurch sollte ein sterisch anspruchsvoller Rest „über“ das katalytisch aktive Palladium bzw. die Enden des Allylteils eingeführt werden.

5.3.1 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

Synthese des Monomers:

Die Synthese des in der *meta*-Position substituierten Monomers 3BiPB2PyMA **141** ist in Schema 5-11 gezeigt.

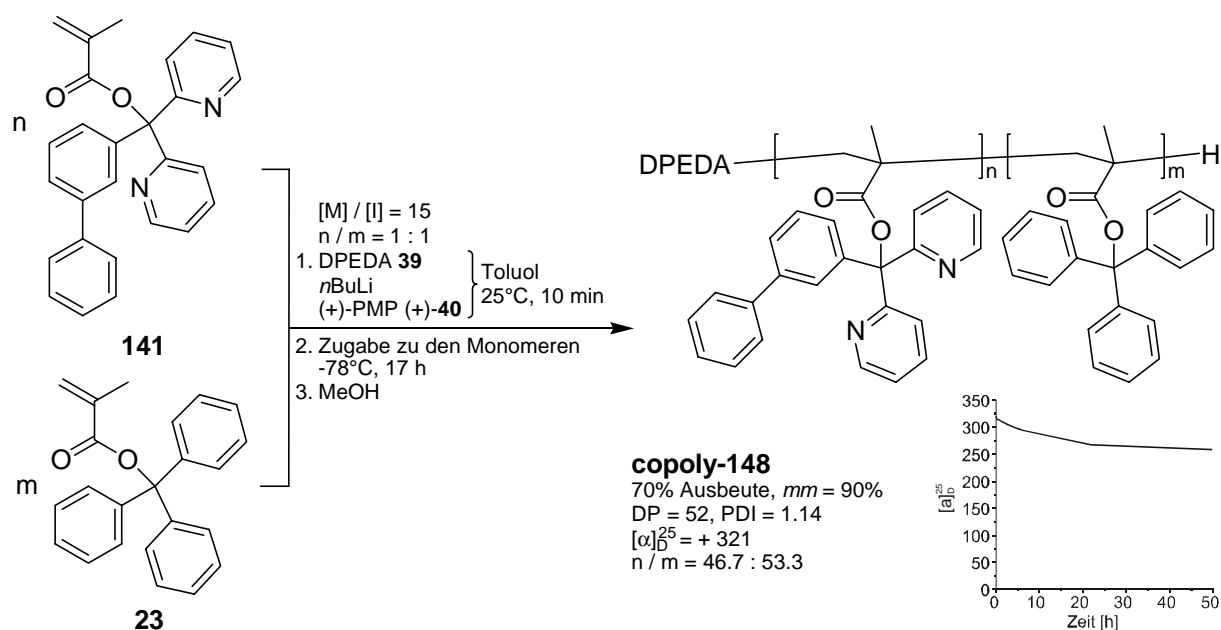


Schema 5-11: Herstellung von 3BiPB2PyMA **141**.

Nach einer Literaturvorschrift^[77] wurde zunächst durch Umsetzung von 3-Brombenzoesäure **143** mit Natriumtetraphenylborat in einer Suzuki-Kupplung die 3-Phenylbenzoesäure **144** in 94% Ausbeute (Lit.: 99%^[77]) hergestellt, die durch Umsetzung mit Oxalylchlorid bei Raumtemperatur zum Säurechlorid **145** derivatisiert wurde. Nach einem Brom-Lithium-Austausch an 2-Brompyridin **146** in THF wurde das Säurechlorid **145** ohne Reinigung als Lösung in THF bei -78°C zugetropft. Der Triarylmethylalkohol **147** konnte in 42% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden. Durch Umsetzung mit Kaliumhydrid und Methacrylsäurechlorid **26** war das Monomer **141** in guten 57% Ausbeute erhältlich. Das *meta*-substituierte Monomer konnte also in 23% Ausbeute über vier Stufen hergestellt werden.

Polymerisation:

Wegen der zu erwartenden Probleme beim Versuch einer Homopolymerisation wurde nur der Versuch einer Copolymerisation von 3BiPB2PyMA **141** mit TrMA **23** unternommen (Schema 5-12).



Schema 5-12: Statistische Copolymerisation von 3BiPB2PyMA **141** mit TrMA **23**.

Durch Umsetzung von jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden Monomere bezogen auf den Initiator konnte ein in Benzol/Hexan unlösliches Polymer **copoly-148** in guten 70% Ausbeute erhalten werden. Das Polymer einer Kettenlänge von 52 (PDI = 1.14) wies hohe optische Aktivität mit $[\alpha]_D^{25} = +321$ auf. Der über 50 Stunden relativ konstante Drehwert spricht für das Vorliegen einer stabilen, einhändig helikalen Konformation im Rückgrat des Polymers. Die beiden Monomere wurden nahezu im eingesetzten Verhältnis eingebaut, nur die mit 90% *mm* schlechte Triadentaktizität entspricht nicht den gewünschten Ergebnissen.

Katalyseexperimente:

Die Ergebnisse der Palladium-katalysierten allylischen Substitutionsreaktion (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) mit 3BiPB2PyMA **141** sowie dessen Copolymer **copoly-148** sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: 3BiPB2PyMA **141** bzw. Poly-(3BiPB2PyMA-*co*-TrMA) **copoly-148** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]	<i>ee</i> [%] ^[c]	Konf. ^[d]
1	141	25	0	2	79 ^[e]	--	--
2	141	10	25	2	70 ^[e]	--	--
3	141	10	0	21	32	--	--
4	copoly-148	25	25	1.75	66 ^[e]	29	<i>R</i>
5	copoly-148	25	0	8	83 ^[e]	32	<i>R</i>
6	copoly-148	10	25	21	47	29	<i>R</i>
7	copoly-148	10	0	21	0	--	--
8	copoly-148	5	25	20	0	--	--

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie. ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 20 mol% Eu(hfc)₃ als chirales Shift-Reagenz.

^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-DPPM (S)-**12**.^[23] ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ.

Wurde das Monomer als Ligand verwendet (#1 – #3), so zeigte der gebildete Palladium-Komplex zwar eine geringere Katalyseaktivität als die fluorierten Derivate (vgl. Tabelle 5-3, S. 90), allerdings war die Aktivität für die Testreaktion ausreichend.

Beim Einsatz des Copolymers **copoly-148** als Ligand konnte mit 25 mol% Palladium bei 25°C und 1.75 Stunden Reaktionszeit das Substitutionsprodukt in 66% Ausbeute isoliert werden (#4). Das (*R*)-konfigurierte Produkt wurde mit 29% *ee* gebildet. Bei 0°C (#5) konnten sowohl die Ausbeute (83%) als auch die Enantioselektivität (32% *ee*) gesteigert werden. Wurden 10 mol% Katalysator bei 25°C verwendet, so zeigte die DC-Kontrolle nach 20 Stunden keinen weiteren Fortschritt, so dass die Reaktion abgebrochen und das Katalyseprodukt in 47% Ausbeute und einem ähnlichen Enantiomerenüberschuss wie zuvor isoliert wurde (#6). Beim Einsatz von 10 mol% Palladium bei 0°C (#7) sowie von 5 mol% bei 25°C (#8) zeigte der Katalysator keine Reaktivität, es konnte lediglich das eingesetzte Edukt zurück erhalten werden. Dieser bemerkenswerte Befund zeigte, dass hier zusätzlich zur normalen Temperaturabhängigkeit der Aktivität ein weiterer, ebenfalls temperaturabhängiger Effekt wie beispielsweise die Flexibilität der Seitengruppen die Aktivität beeinflussen muss.

Es konnte also erstmals ein zusätzlich substituiertes Poly-(Triarylmethylmethacrylat) als Ligand in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. Allerdings brachte die gezeigte

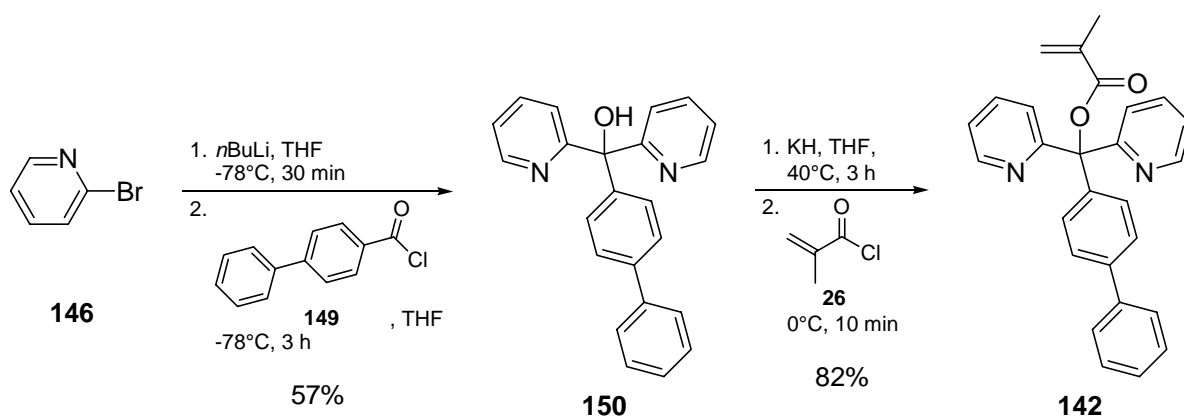
Substitution einer der *meta*-Positionen des Phenylrings keine Verbesserung der Enantioselektivität im Vergleich mit dem Grundkörper.

5.3.2 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

Bei den Untersuchungen des *para*-substituierten Derivats könnte als mögliches Problem die Besetzung einer *para*-Position der Arylringe auftreten. Solche Substitutionen können eine Polymerisation verhindern^[45, 46] (vgl. Kapitel 2.1.2, S. 15). Da allerdings auch die Copolymerisation eines dreifach in *para*-substituierten Derivates mit TrMA gelang, bestand die Hoffnung, dass ein einfach *para*-substituiertes Monomer erfolgreich copolymerisiert werden kann.

Synthese des Monomers:

Die vom kommerziell erhältlichen 4-Phenylbenzoylchlorid **149** ausgehende Synthese von 4BiPB2PyMA **142** ist in Schema 5-13 gezeigt.



Schema 5-13: Herstellung von 4BiPB2PyMA **142**.

Durch Brom-Lithium-Austausch an 2-Brompyridin **146** und Umsetzung mit dem Säurechlorid **149** gelang die Synthese des Alkohols **150** in 57% Ausbeute. Die anschließende Monomersynthese zum Methacrylat **142** mit Kaliumhydrid und Methacrylsäurechlorid **26** gelang in sehr guten 82% Ausbeute. Sowohl vom Alkohol **150** als auch vom Monomer **142** konnten Kristallstrukturen angefertigt werden, welche in Abbildung 5-8 gezeigt sind.

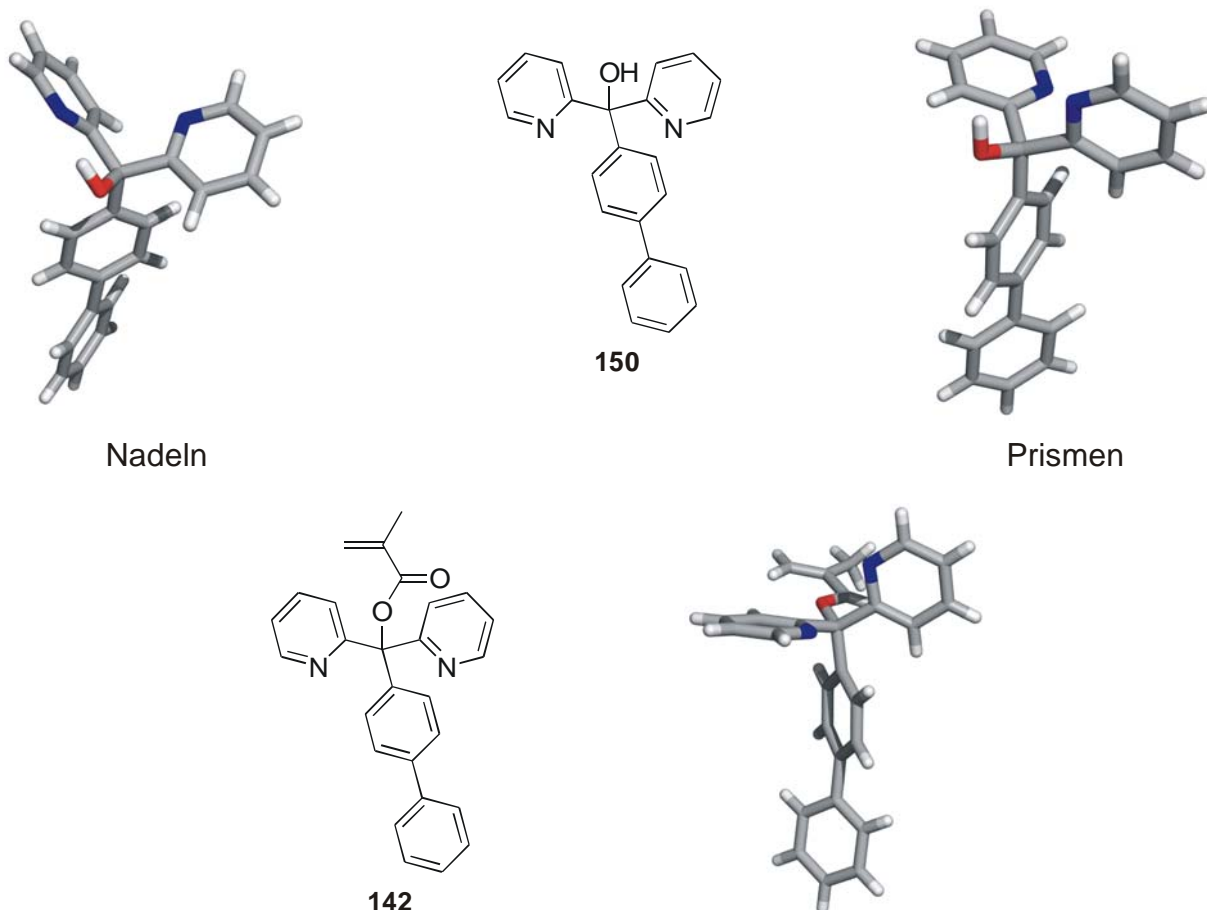
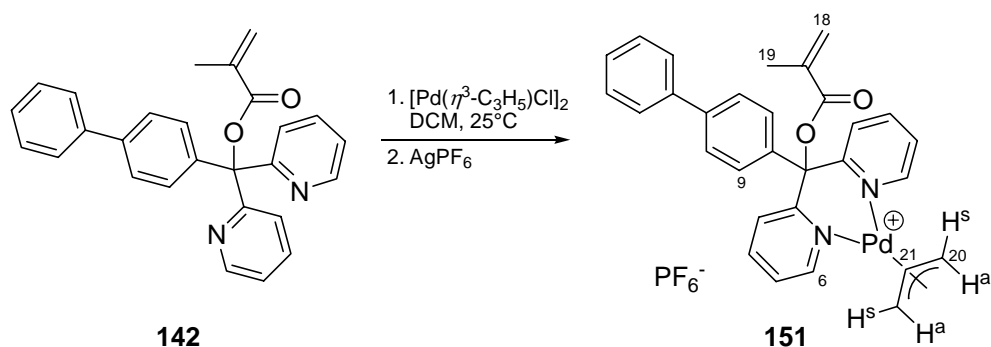


Abbildung 5-8: Kristallstrukturen von 4BiPB2PyMeOH **150** und 4BiPB2PyMA **142**.

Der Alkohol **150** fiel in zwei Kristallmodifikationen, nadelförmig und prismatisch, an. Beide Strukturen sind dargestellt. In allen Strukturen ist deutlich die propellerartige Anordnung der Triarylmethyleinheit sowie die Verdrehung der beiden Phenylringe relativ zueinander zu erkennen. Nach gelungener Polymerisation könnte diese Verdrehung des zweiten Ringes gezielt beeinflusst werden, um den sterischen Anspruch auf eine Seite des Allylteils zu konzentrieren.

Komplexierung von Palladium:

Um die Komplexierungseigenschaften des Monomers zu beobachten, wurde der Palladium-Komplex **151** wie in Schema 5-14 gezeigt durch Umsetzung mit Allylpalladiumchlorid-Dimer und Tausch des Gegenions in Dichlormethan hergestellt.



Schema 5-14: Herstellung des Palladiumkomplexes **151**.

In Abbildung 5-9 sind ^1H -NMR-Spektren des Komplexes in CD_2Cl_2 gezeigt.

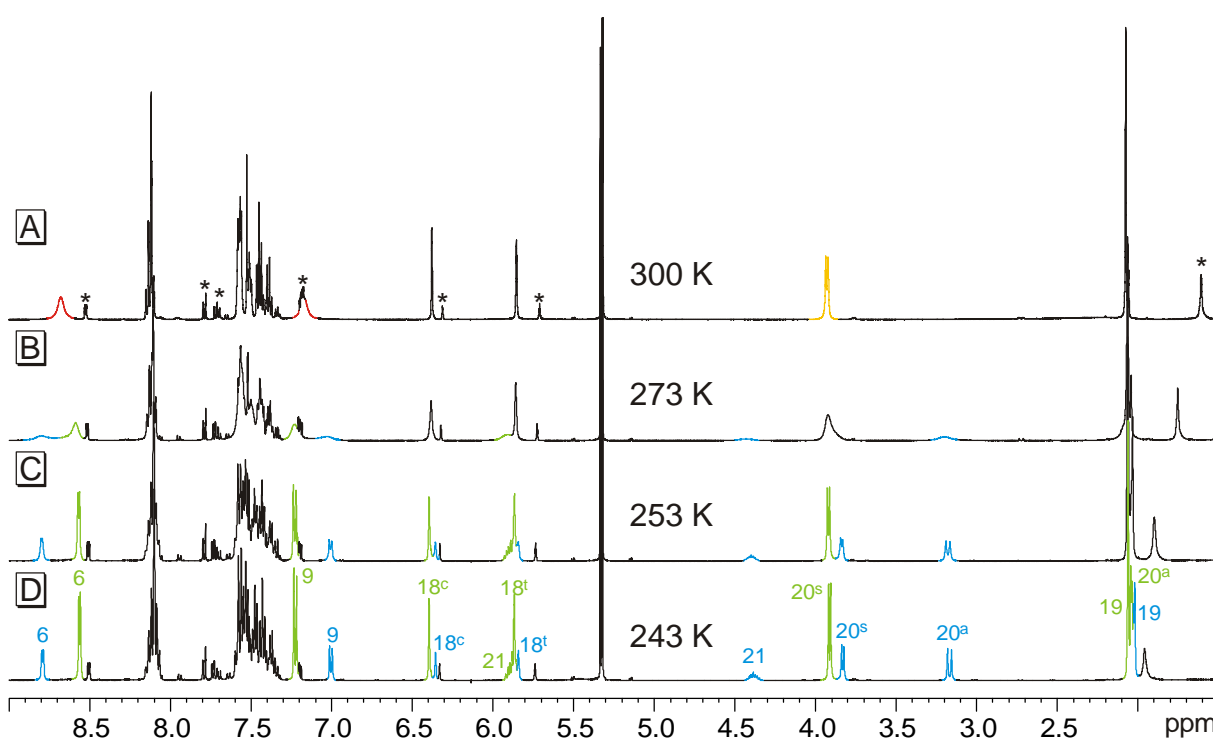


Abbildung 5-9: ^1H -NMR-Spektren des Palladium-Komplexes **151** bei verschiedenen Temperaturen. Die Nummern an Signalen entsprechen der Nummerierung von Schema 5-14, Signale mit Stern kommen von überschüssigem Monomer.

Bei 300 K erkennt man die für den Methacrylatteil typischen Signale bei ca. 2.0, 5.9 und 6.4 ppm sowie die aromatischen Signale im Tieffeldbereich. Bei ca. 4.9 ppm erkennt man ein gelb eingefärbtes Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.9 Hz, ein für die terminalen *syn*-Protonen im Allylteil typisches Signal. Die Signalverbreiterung dieses sowie der rot eingefärbten Signale spricht für ein dynamisches System. Daher wurde die Messung bei tieferen Temperaturen wiederholt. Bei 243 K sind zwei Spezies im Verhältnis 71 : 29 zu identifizieren (blau und grün). Jede Spezies zeigt jeweils die drei für symmetrische η^3 -Allylpalladium-Komplexe typischen Signale des Allylteils (20^s , 20^a , 21). Weiterhin

erkennt man jeweils ein Dublett der dem Stickstoff im Pyridin benachbarten Protonen (6). Das hier nicht abgebildete HSQC-Spektrum zeigt einen signifikanten Tieffeld-Shift der zu diesen Protonen gehörigen Kohlenstoffatome (153.45 bzw. 153.52 ppm) im Vergleich zum unkomplexierten Monomer (148.82 ppm). Dies zeigt zusätzlich, dass beide Stickstoffatome im jeweiligen Isomer gleichartig am Palladium komplexieren.

In Abbildung 5-10 ist ein Ausschnitt des NOESY-Spektrums des Komplexes bei 243 K gezeigt.

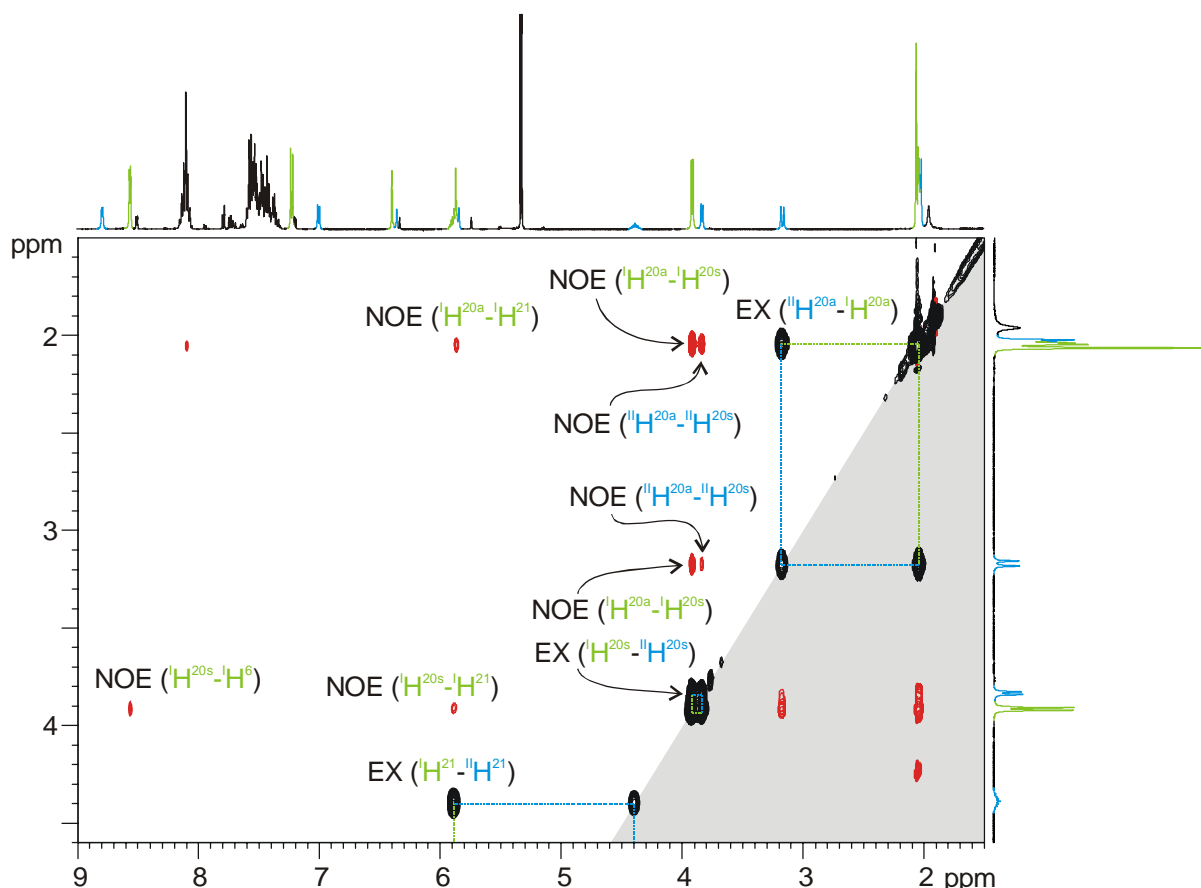


Abbildung 5-10: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum des Komplexes **151** bei 243 K, Mischzeit: 200 ms. Grau markiert ist der symmetrische Bereich „unterhalb“ der Diagonalen.

Im Allylteil sind alle NOE-Signale (rot) zu erkennen. Man erkennt außerdem ein schwaches NOE-Signal der *syn*-Protonen des Allylteils mit den dem Stickstoff im Pyridin benachbarten Protonen (20^s -6) in der major-Verbindung. Weiterhin zeigen die Austausch-Signale (schwarz) zwischen den Allylprotonen, dass es sich um zwei im dynamischen Gleichgewicht befindliche Isomere handelt. Auch zwischen den beiden Signalen für die Protonen in 6- und 9-Position sind jeweils Austauschsignale vorhanden, die jedoch nicht abgebildet wurden. Die Umwandlung der beiden Isomere ineinander erfolgt auch in diesem Fall ohne Austausch der *syn*- und *anti*-Protonen, also ohne C^1 - C^2 -Rotation. Es kommt also entweder eine

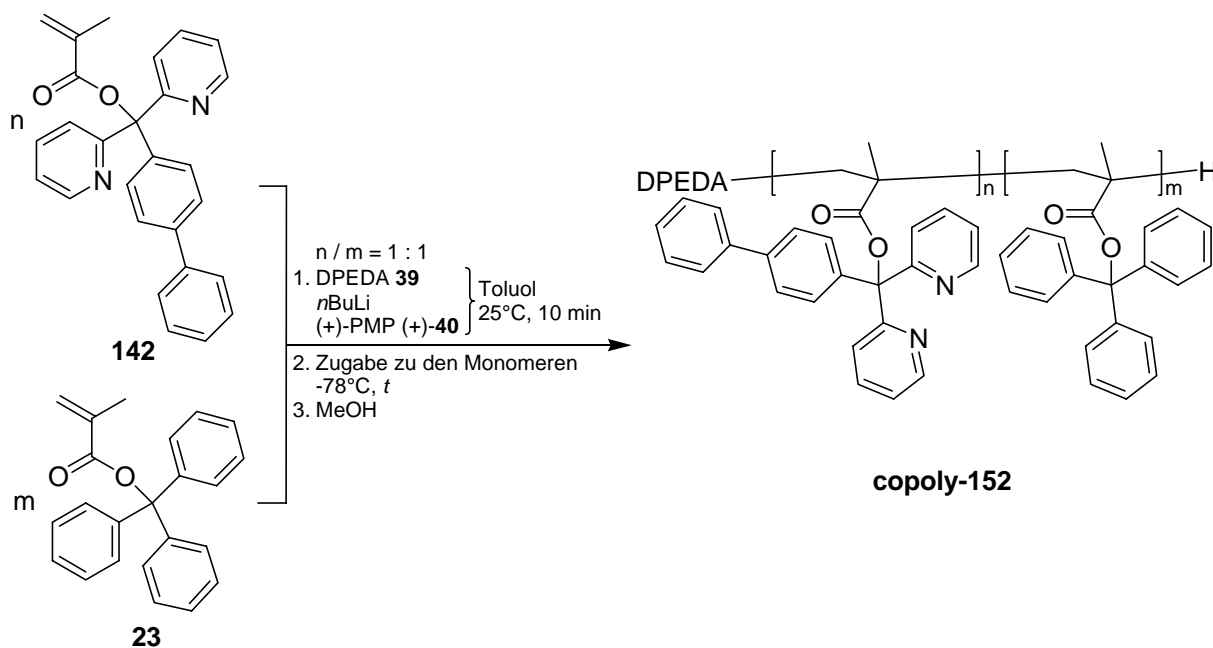
Isomerisierung im Sinne der in Schema 5-6, S. 86 gezeigten π - σ - π -Umlagerung unter C^1 -Pd-Rotation oder die Rotationsisomerie, die in Schema 5-7, S. 87 gezeigt ist, in Frage. Da die Protonenverschiebungen der beiden Allylspezies in etwa den von M. Holbach gefundenen Werten entsprechen,^[23] spricht einiges für die erstgenannte Isomerisierung.

Aus dem NOE-Signal der major-Verbindung zwischen den *syn*-Protonen des Allylteils und dem Proton in 6-Position des Pyridins kann abgeleitet werden, dass dies die *exo*-Verbindung des Komplexes sein muss, bei dem die Spitze des Allylteils vom Phenyl-Substituenten weg zeigt. Dies entspricht der Anordnung im Komplex **67** des Grundkörpers (Abbildung 2-6, S. 26).

Eine Isolierung von Einkristallen des Komplexes **151** durch Kristallisation gelang nicht, so dass die Struktur nicht auf diese Weise bestätigt werden konnte.

Polymerisationsversuche:

Es wurden Versuche zur Herstellung eines 1 : 1-Copolymers von 4BiPB2PyMA **142** mit TrMA **23** durchgeführt Schema 5-15.



Schema 5-15: Polymerisationsversuche zur Darstellung eines 1 : 1-Copolymers aus 4BiPB2PyMA **142** und TrMA **23**.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Polymerisationsversuche zur Darstellung eines 1 : 1-Copolymers aus 4BiPB2PyMA **142** und TrMA **23**.

#	n ^[a]	m ^[a]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]	DP	PDI	mm [%]	[142] / [23] ^[c]
1	10.0	10.0	48	15	-- ^[d]	-- ^[d]	-- ^[d]	-- ^[d]
2	10.0	10.0	72	94	-- ^[d]	-- ^[d]	-- ^[d]	-- ^[d]
3	7.5	7.5	16	62	52	1.20	> 99	54.1 : 45.9
4	7.5	7.5	24	92	93	1.47	> 99	56.8 : 43.2
5	7.5	7.5	40	55	80	1.40	> 99	50.0 : 50.0
6	7.5	7.5	65	83	75	1.36	90	51.5 : 48.5
7	5.0	5.0	16	78	62	1.26	84	50.0 : 50.0

^[a]Eingesetzte Monomeräquivalente bezogen auf Lithium. ^[b]BHU-Anteil. ^[c]Einbauverhältnis der beiden Monomere im Copolymer. ^[d]Die Umesterung des Polymers lieferte kein auswertbares Produkt.

Zunächst wurde ein Ansatz mit jeweils 10 Äquivalenten der beiden Monomere gewählt. Nach 48-stündiger Reaktion (#1) konnten lediglich 15% der Polymerfraktion isoliert werden. Der Feststoff ließ sich jedoch nicht in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder THF auflösen. Bei der Umesterung zu PMMA entstand ein nicht identifizierter Rückstand. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 Stunden (#2) konnten zwar 94% Ausbeute erhalten werden, jedoch war auch dieser Rückstand nicht mehr löslich.

Daher wurden im Folgenden Ansätze mit kleineren Verhältnissen von Monomer zu Initiator gewählt. In einer Versuchsreihe wurden jeweils 7.5 Äquivalente der beiden Monomere eingesetzt und die Polymerisationszeit von 16 bis 65 Stunden variiert, um den Einfluss der Reaktionszeit auf die Polymerisationsergebnisse zu untersuchen (#3 - #6). Alle Versuche lieferten gute bis sehr gute Ausbeuten an in Benzol / Hexan unlöslichen Polymeranteilen, jedoch war keiner der Feststoffe löslich. Nach Umesterung zum Polymethylmethacrylat **poly-52** konnten DP, PDI und Taktizität bestimmt werden. Die Kettenlänge variierte zwischen 52 und 93 Monomereinheiten, was für dieses Monomer zu Initiatorverhältnis sehr lange Ketten bedeutet. Allerdings ist kein reaktionszeitabhängiger Trend zu erkennen. Die Molgewichtsverteilungen waren in allen Fällen recht breit, die Taktizität jedoch meist mit > 99% *mm*-Triaden sehr gut.

Im letzten Versuch (#7) wurden jeweils nur 5 Äquivalente der beiden Monomere eingesetzt. Nach 16 Stunden konnten 78% eines ebenfalls in Dichlormethan, THF und Toluol unlöslichen Rückstandes isoliert werden. Mit 62 Monomereinheiten, einem PDI von 1.26 und nur 84% isotaktischer Triaden war das Polymer von geringer Qualität.

Bemerkenswert ist, dass in allen Copolymeren die Einbauwahrscheinlichkeit der beiden Monomere etwa gleich hoch ist, so dass von einer statistischen Verteilung über die Polymerkette auszugehen ist.

Wegen der Unlöslichkeit der Polymere konnte in keinem Fall die optische Aktivität ermittelt werden.

Katalyseversuche:

Da das Methacrylat **142** zur bidentaten Komplexierung von Palladium fähig ist, wurden das Monomer und das kurzkettigen Copolymer **copoly-152** (#7 in Tabelle 5-5) in der allylischen Substitution (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tabelle 5-6: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: 4BiPB2PyMA **142** sowie Poly-(4BiPB2PyMA-coTrMA) **copoly-152** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]	<i>ee</i> [%] ^[c]	Konf. ^[d]
1	142	25	0	4.75	quant.	--	--
2	142	10	0	21	19	--	--
3	copoly-152 ^[f]	25	0 ^[g]	11	67 ^[e]	2.3	<i>S</i>
4	copoly-152 ^[f]	25	-20 ^[g]	22	70 ^[e]	0.5	<i>S</i>
5	copoly-152 ^[f]	10	0 ^[g]	22	0	--	--
6	copoly-152 ^[f]	10	25	22	13	1.8	<i>R</i>
7	copoly-152 ^[f]	5	25	22	12	1.0	<i>R</i>

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie. ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 20 mol% Eu(hfc)₃ als chirales Shift-Reagenz.

^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (*S*)-DPPM (*S*)-**12**.^[23] ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ. ^[f]Polymer aus Tabelle 5-5, #7. ^[g]Der Katalysator wurde hier bei 25°C hergestellt.

Zunächst wurde die Katalyse mit dem Monomer **142** als Ligand bei 0°C durchgeführt. Verwendete man 25 mol% Palladium (#1), so erhielt man nach 4.75 Stunden quantitativen Umsatz. Bei Verwendung von 10 mol% konnten nach 21 Stunden lediglich 19% Substitutionsprodukt erhalten werden. Es zeigte sich, dass der Komplex zwar katalytisch aktiv ist, die Aktivität jedoch hinter der der fluorierten Derivate (vgl. Tabelle 5-3, S. 90) und der des *meta*-substituierten Methacrylats **141** (vgl. Tabelle 5-4, S. 94) zurück bleibt.

Um zu untersuchen, ob Anteile des unlöslichen Copolymers nach Zusatz von Palladium in Lösung gehen können bzw. der unlösliche Polymerkomplex katalytisch aktiv ist, wurden Katalyseversuche mit gequollenem Polymer **copoly-152** durchgeführt. Unter verschiedensten Bedingungen konnten zwar mäßige Ausbeuten des Substitutionsproduktes erhalten werden, jedoch lag in allen Fällen das Produkt als fast racemische Mischung vor.

Es wurde vermutet, dass in den unlöslichen Polymeren nur die jeweils letzten Pyridin-substituierten Seitenketten genügend beweglich sind, um Palladium zu komplexieren. Da diese sich in einer sterisch weniger abgeschirmten und daher konformativ möglicherweise weniger statischen Umgebung befinden, könnte dies als Erklärung für die geringe Enantioselektivität gewertet werden.

5.4 Naphthyl-substituierte Derivate

Um gezielt die sterische Abschirmung um das Reaktionszentrum zu vergrößern, ohne einen beweglichen Substituenten in die Seitenkette einzubringen, bietet es sich an, an Stelle von Biphenyl einen Naphthyl-Substituenten zu verwenden. Dieser sollte bei geeigneter Konformation ein Ende des Allylteils optimal von oben abschirmen, um so die Annäherung des Nukleophils nur am anderen Ende zu ermöglichen. Die Naphthyleinheit kann in zwei regioisomeren Formen eingebaut werden, gemäß $X-Y = -[CH]_4-$ bzw. $Y-Z = -[CH]_4-$ in Struktur **117** (Abbildung 5-1, S. 75). Zielmonomere waren also die beiden in Abbildung 5-11 gezeigten Methacrylate 2NaB2PyMA **153** und 1NaB2PyMA **154**.

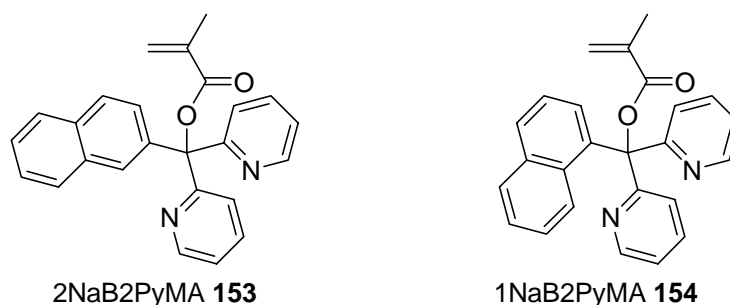
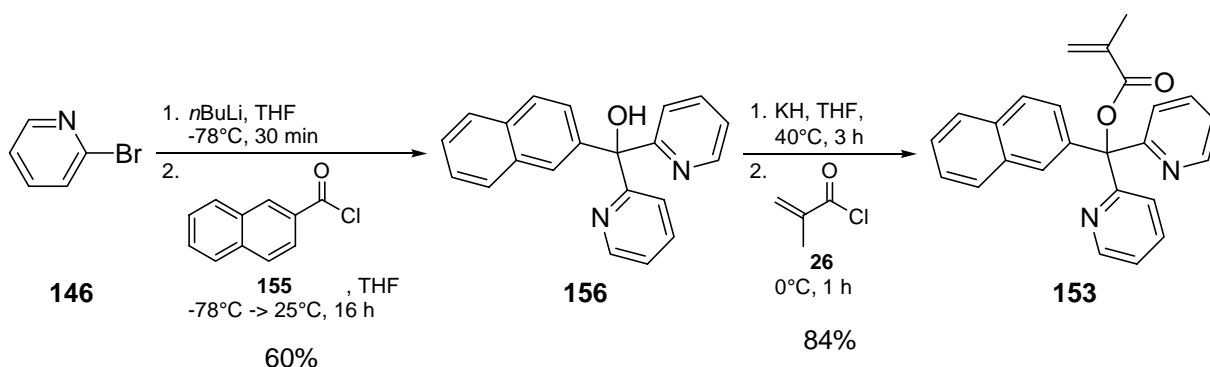


Abbildung 5-11: Naphthyl-substituierte Methacrylate **153** und **154**.

5.4.1 Synthese der Monomere und Polymerisation

2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat:

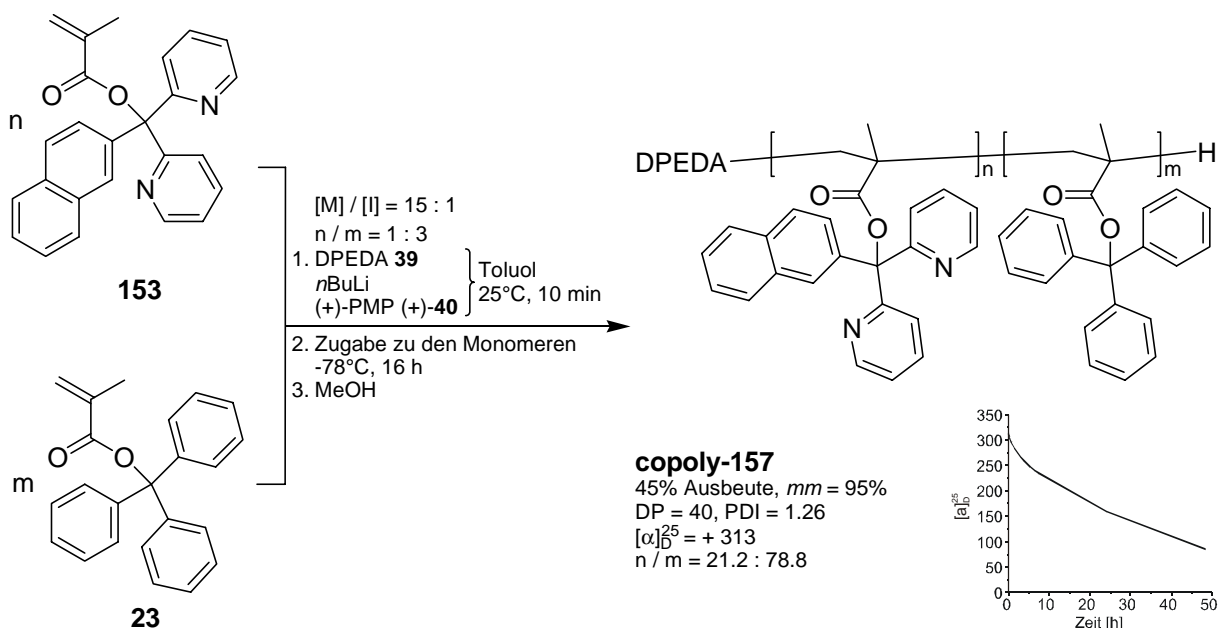
Die Synthese des „*meta-para*“-Derivats 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2NaB2PyMA) **153** wurde auf die übliche Weise durchgeführt (Schema 5-16).



Schema 5-16: Herstellung von 2NaB2PyMA **153**.

Zunächst wurde 2-Brompyridin **146** mit $n\text{BuLi}$ lithiiert und anschließend mit 2-Naphthoylchlorid **155** umgesetzt. Nach flashchromatographischer Reinigung konnte der Alkohol **156** in 60% Ausbeute isoliert werden. Die Monomersynthese mit Kaliumhydrid und Methacrylsäurechlorid **26** führte in sehr guten 84% Ausbeute zum Monomer **153**.

Zur in Schema 5-17 gezeigten Copolymerisation des Monomers **153** wurden die beiden Monomere im Verhältnis 1 : 3 zu Gunsten von TrMA **23** eingesetzt, um die zu erwartenden langen Reaktionszeiten mit 2-Naphthyl-substituierten Methacrylaten (vgl. Kapitel 2.1.2, S. 15) zu vermeiden.



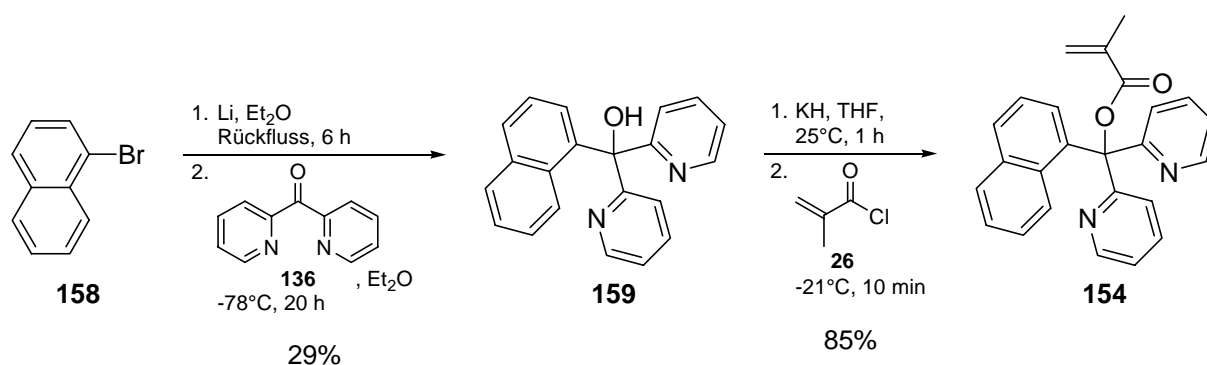
Schema 5-17: Copolymerisation von 2NaB2PyMA **153** mit TrMA **23**.

Das in Benzol / Hexan unlösliche Polymer **copoly-157** konnte in 45% Ausbeute isoliert werden. Eine mittlere Kettenlänge von 40 Einheiten und ein Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +313$ liegen im normalen Bereich für die hergestellten Polymere. Auch das Einbauverhältnis der

beiden Monomere in die Polymerkette entspricht etwa dem Verhältnis der eingesetzten Monomere. Allerdings wies das Polymer eine recht breite Molgewichtsverteilung sowie eine nicht rein isotaktische Konfiguration des Rückgrats auf. Außerdem war der Drehwert über einen längeren Zeitraum nicht konstant, was auf eine nicht ausreichend stabile helikale Konformation hinweist. Die schlechte Isotaktizität führt zu Stellen der Uneinheitlichkeit innerhalb der helikalen Konformation. Diese Stellen dehnen sich mit der Zeit über größere Abschnitte aus, was die Instabilität der Konformation, und somit den Rückgang des Drehwertes erklärt.

1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat:

Die Herstellung des „*ortho-meta*“-Derivats 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (1NaB2PyMA) **154** wurde auf die in Schema 5-18 gezeigte Weise durchgeführt.

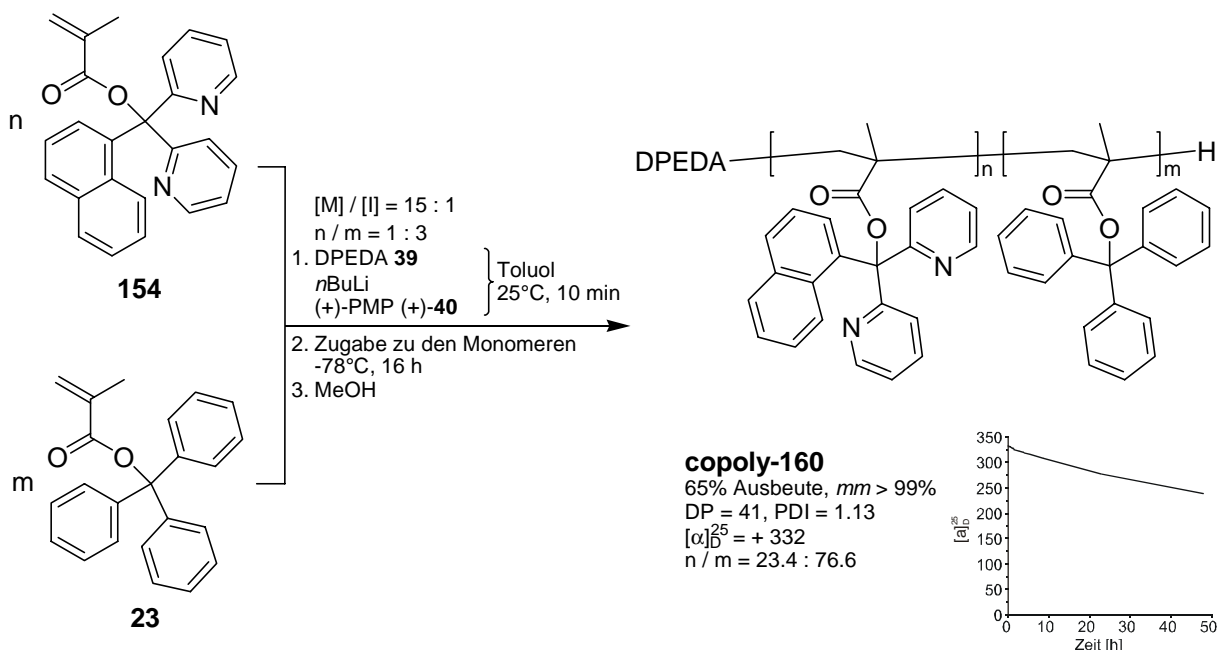


Schema 5-18: Herstellung von 1NaB2PyMA **154**.

Nach Umsetzung von 1-Bromnaphthalin **158** mit Lithium und dem Keton **136** wurde der Alkohol **159** in 29% Ausbeute erhalten. Die Umsetzung zum Monomer **154** mit Kaliumhydrid und Methacrylsäurechlorid **26** gelang in sehr guten 85% Ausbeute.

Zur Herstellung eines Copolymers von 1NaB2PyMA **154** mit TrMA **23** wurden zunächst jeweils 7.5 Äquivalente der beiden Monomere pro Lithiumäquivalent zur Polymerisation eingesetzt. Es konnte jedoch kein langkettiges Polymer isoliert werden. Beim Ausfällen aus Methanol konnten lediglich 26% der eingesetzten Masse als Feststoff erhalten werden. Nach Auflösen in Dichlormethan und Umfällen aus Benzol / Hexan fiel dieser Rückstand jedoch nicht mehr aus, so dass nach Entfernen des Lösungsmittels die in Methanol unlösliche Fraktion analysiert wurde. Die Bestimmung des Einbauverhältnisses der beiden Monomere zeigte, dass das sterisch anspruchsvolle 1NaB2PyMA **154** mit nur 20.6% seltener eingebaut wurde als TrMA **23**.

Daher wurden in einem zweiten Versuch bei gleichem Verhältnis von Monomer zu Initiator die beiden Monomere im Verhältnis 1 : 3 mit höherem TrMA-Anteil eingesetzt, um das Kettenwachstum zu beschleunigen und die Ausbeute an Polymer zu steigern (Schema 5-19).



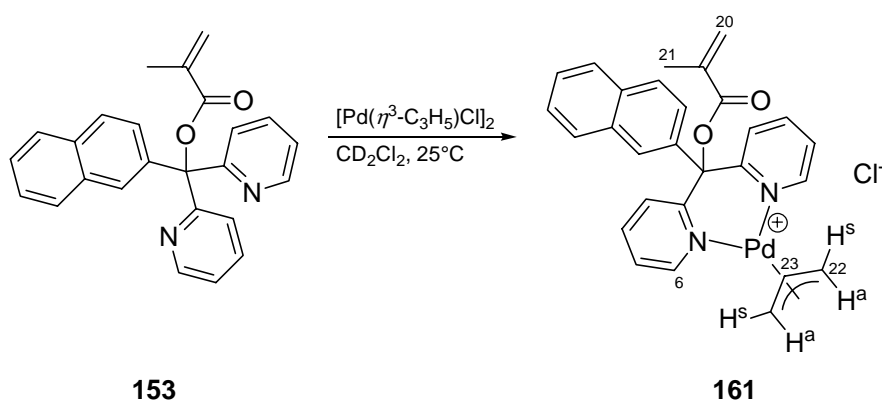
Schema 5-19: Copolymerisation von 1NaB2PyMA **154** mit TrMA **23**.

Es gelang, in 65%iger Ausbeute ein langkettiges Polymer (DP = 41) von **copoly-160** mit enger Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1.13) sowie einem hohen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = + 332$ zu isolieren. Das Polymer war rein isotaktisch und zeigte eine mäßige Stabilität der helikalen Konformation, was am Rückgang des Drehwertes um etwa ein Drittel des Ursprungswertes in 50 Stunden zu erkennen ist.

5.4.2 Komplexierungsuntersuchungen

2NaB2PyMA **153**:

Die Komplexierung von Palladium durch das 2-Naphthyl-Derivat **153** wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurden 20 mg Ligand **153** und 9.6 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer ($[N] / [Pd] = 2 : 1$) in 0.7 ml CD_2Cl_2 im NMR-Röhrchen gelöst, um die in Schema 5-20 gezeigte Komplexierung zu erreichen.



Schema 5-20: Komplexierung von Palladium mit 2NaB2PyMA **153**.

Anschließend wurden ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 5-12).

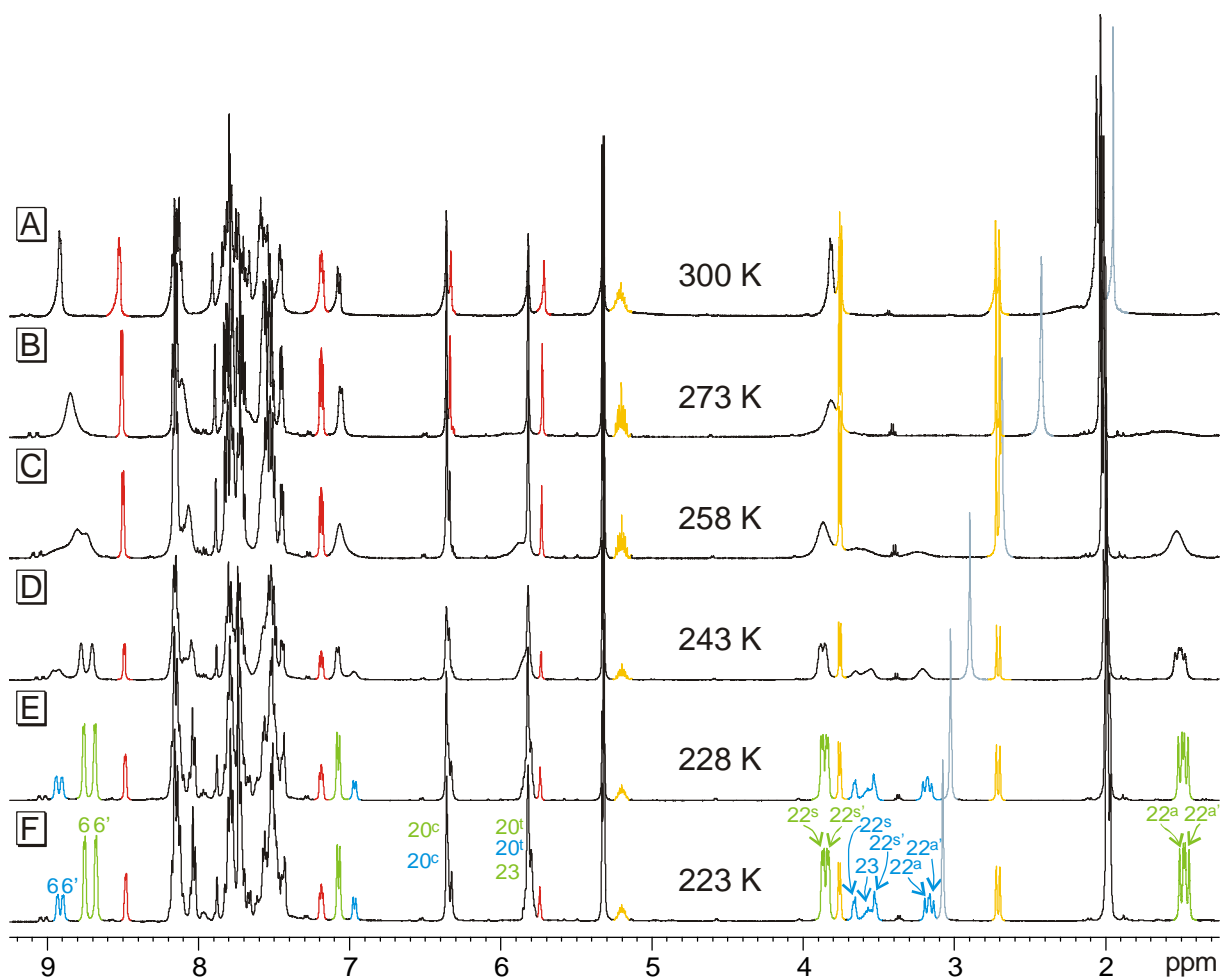


Abbildung 5-12: ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von 2NaB2PyMA **153** mit Allylpalladiumchlorid-Dimer in CD_2Cl_2 . Die Nummerierung entspricht der in Schema 5-20.

Bei Raumtemperatur (Spektrum A) erkennt man viele stark verbreiterte Signale, was auf ein dynamisches System hinweist. Die scharfen Signale sind eingefärbt und können zugeordnet

werden. Man erkennt Signale unkomplexierten Monomers **153** (rot) sowie die drei typischen Signale einer symmetrischen Allylspezies (gelb). Diese stammen nicht von freiem Allylpalladiumchlorid-Dimer (vgl. Abbildung 5-3, S. 82, Spektrum A), jedoch konnte bisher nicht geklärt werden, um welche Spezies es sich handelt. Beim Abkühlen der Probe verschwanden die breiten Signale zu Gunsten von jeweils zwei neuen Signalsätzen (grün und blau) im Verhältnis 3.1 : 1. Beide Signalsätze zeigten bei 223 K komplett scharfe Linien. Die bereits bei Raumtemperatur scharfen Signale (rot und gelb) blieben bei allen Temperaturen erhalten. Es fällt auf, dass in den beiden neu aufgetretenen Signalsätzen für die beiden Protonen in 6-Position der Pyridinringe jeweils zwei Signale 6 und 6' mit der relativen Intensität jeweils eines Protons erscheinen. Dies zeigt, dass die beiden Pyridinringe im Komplex unterschiedlich sind. Außerdem treten auch für die Protonen am Ende des Allylteils (22^a und $22^{a'}$ sowie 22^s und $22^{s'}$) jeweils zwei Dubletts mit den für Allyl-Komplexe typischen Kopplungskonstanten auf. Dies spricht für einen nicht symmetrischen Komplex, da sowohl die Pyridinringe als auch die Allylenden in beiden Spezies jeweils unterschiedlich sind. Als Erklärung für diese nicht erwartete Asymmetrie im Komplex kommen zwei Konstitutionsisomere in Frage (Abbildung 5-13).

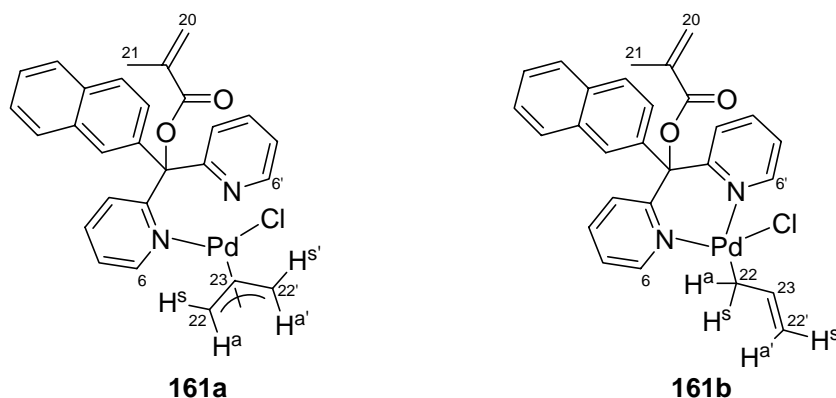


Abbildung 5-13: Konstitutionsisomere als Erklärung für die Asymmetrie im Komplex **161**.

Durch monodentate Komplexierung, wie in **161a**, sind die beiden Pyridinringe unterschiedlich. Weiterhin steht eines der beiden Allylenden im quadratisch-planaren Komplex *cis*-, das andere *trans*- zum Chlor, das als zusätzlicher Ligand benötigt wird, wodurch diese auch verschieden werden. Im η^1 -Allyl-Komplex **161b** sind die Allylenden ebenfalls unterschiedlich, und die zuvor erwähnte unterschiedliche *cis-trans*-Geometrie relativ zum Chlor differenziert diesmal die beiden Pyridinringe.

In Abbildung 5-14 sind Ausschnitte des HSQC-Spektrums der Probe bei 223 K gezeigt.

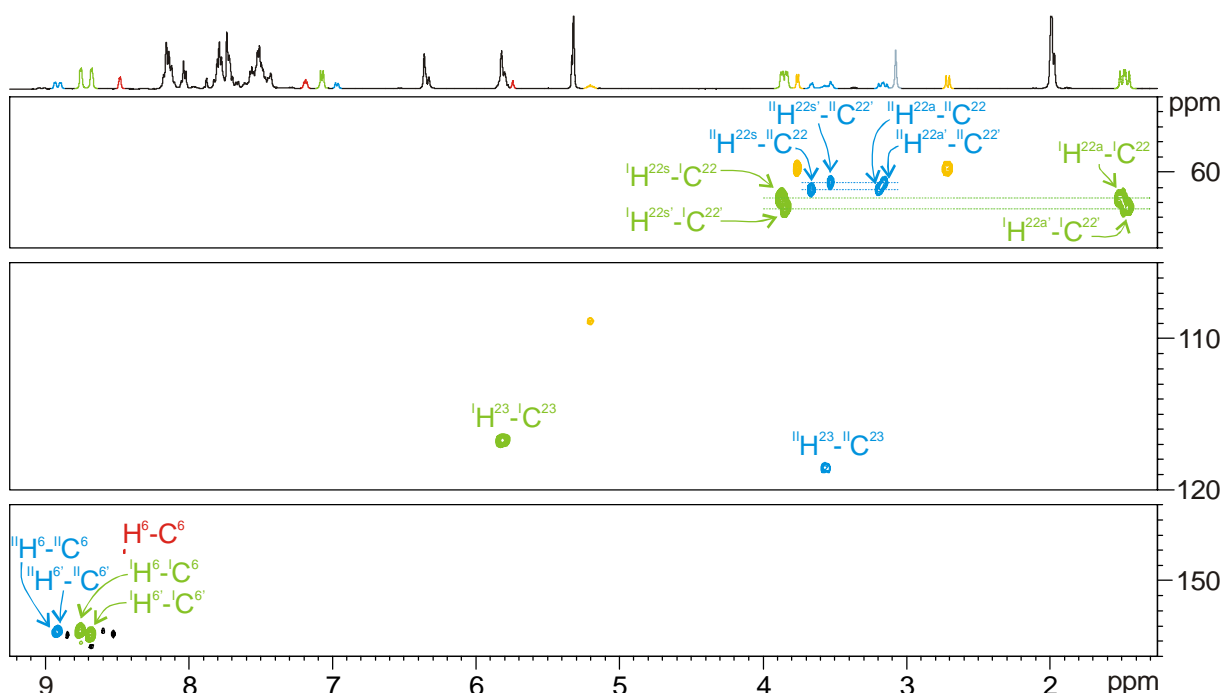


Abbildung 5-14: Ausschnitte aus dem HSQC-Spektrum des Komplexes **161** bei 223 K in CD_2Cl_2 .

Im tieffeldigen Ausschnitt sind die Kopplungen der Protonen in 6-Position der Pyridinringe zu den benachbarten Kohlenstoffen zu erkennen. In der major-Verbindung (grün) erkennt man für beide Protonen Korrelationen zu Kohlenstoffatomen mit chemischen Verschiebungen von ca. 153 ppm ($^1\text{H}^6\text{-}^{13}\text{C}^6$ bzw. $^1\text{H}^{6'}\text{-}^{13}\text{C}^{6'}$). Die Verschiebungsdifferenz sowohl der Protonen- als auch der Kohlenstoffsignale der minor-Verbindung (blau) ist so gering, dass die Signale nicht getrennt werden können. Auch hier zeigen beide Protonen Korrelationen zu Kohlenstoffen bei Verschiebungen von ca. 153 ppm ($^2\text{H}^6\text{-}^{13}\text{C}^6$ bzw. $^2\text{H}^{6'}\text{-}^{13}\text{C}^{6'}$). Die Kohlenstoffverschiebung der 6-Position in nicht komplexierenden Pyridinen dieser Art liegt, wie am rot eingefärbten Signal des freien Monomers zu erkennen, typischerweise bei ca. 148 ppm. Daher zeigt dies, dass es sich bei beiden Spezies, obwohl sie asymmetrisch sind, um bidentat komplexierte Palladiumkomplexe und nicht um monodentate wie **161a** handelt.

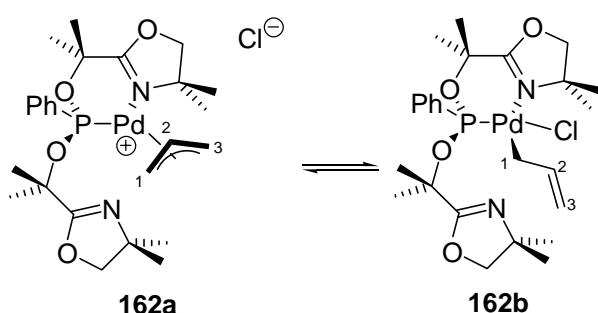
Im mittleren Ausschnitt ist zu erkennen, dass bei 5.8 ppm zusätzlich zu den Signalen der Methacrylateinheit auch ein für das mittlere Kohlenstoffatom in einer Allylspezies typische Signal bei 116.7 ppm ($^1\text{H}^{23}\text{-}^{13}\text{C}^{23}$) erscheint.

Im hochfeldigen Ausschnitt sind die Signale der Enden der Allyleinheiten beider Spezies gezeigt. Man erkennt in beiden Spezies zwei unterschiedliche Verschiebungen für die Kohlenstoffe bei 60 – 63 ppm. Jedem Kohlenstoffatom kann jeweils ein *syn*- und ein *anti*-Proton zugeordnet werden, so dass für jede Spezies vier Signale auftreten ($\text{H}^{22s}\text{-C}^{22}$ und

$\text{H}^{22\text{a}}\text{-C}^{22}$ sowie $\text{H}^{22\text{s}'}\text{-C}^{22'}$ und $\text{H}^{22\text{a}'}\text{-C}^{22'}$). Für jede Spezies existieren also zwei leicht verschiedene Enden der Allyleinheit.

Die einfachste Erklärung für das Vorliegen einer nicht symmetrischen Allyleinheit ist die konstitutionsisomere Form eines η^1 -Allylpalladium-Komplexes wie **161b** (Abbildung 5-13, S. 107). Zum Vergleich wurde ein ähnlicher Allylkomplex, von dem sowohl der η^3 -Allyl- als auch η^1 -Allyl-Komplex bekannt war, herangezogen. P. Braunstein et al. untersuchten vom Allylpalladium-Komplex **162** zwei Konstitutionsisomere **162a** und **162b** NMR-spektroskopisch.^[78] In Tabelle 5-7 sind die Kohlenstoffverschiebungen des Allylteils aufgelistet.

Tabelle 5-7: Chemische Verschiebungen der beiden Konstitutionsisomere des Komplexes **162**.



#	$\delta\text{C}_{162\text{a}}$ [ppm]	$\delta\text{C}_{162\text{b}}$ [ppm]
1	52.5	27.8
2	121.9	143.0
3	78.2	108.5

Im η^3 -Allyl-Komplex **162a** ist die Verschiebungsdifferenz der beiden Allylenden C-1 und C-3 mit ca. 26 ppm zwar wegen der P-N-Chelatisierung relativ groß, allerdings deutlich kleiner als im η^1 -Allyl-Komplex **162b**. Hier beträgt diese Differenz ca. 81 ppm. Die Verschiebung des mittleren Kohlenstoffatoms ist in **162a** mit 121.9 ppm deutlich hochfeldiger als in **162b** mit 143.0 ppm.

Im Komplex **161** beträgt die Verschiebungsdifferenz der Kohlenstoffatome C-22 und C-22' am Allylende in beiden Isomeren jeweils 0.5 ppm. Es handelt sich also nicht um den postulierten η^1 -Komplex **161b**, was auch durch die Verschiebung des mittleren Kohlenstoffatoms C-23 in beiden Isomeren mit 116.7 bzw. 118.6 ppm unterstützt wird.

Bei beiden Spezies handelt es sich um nicht symmetrische, vom Liganden aber bidentat komplexierte η^3 -Allylpalladium-Komplexe. Dies ist bemerkenswert, da keine konstitutionelle oder konfigurate Asymmetrie im Komplex enthalten ist.

In Abbildung 5-15 ist das NOESY-Spektrum der Probe bei 223 K gezeigt.

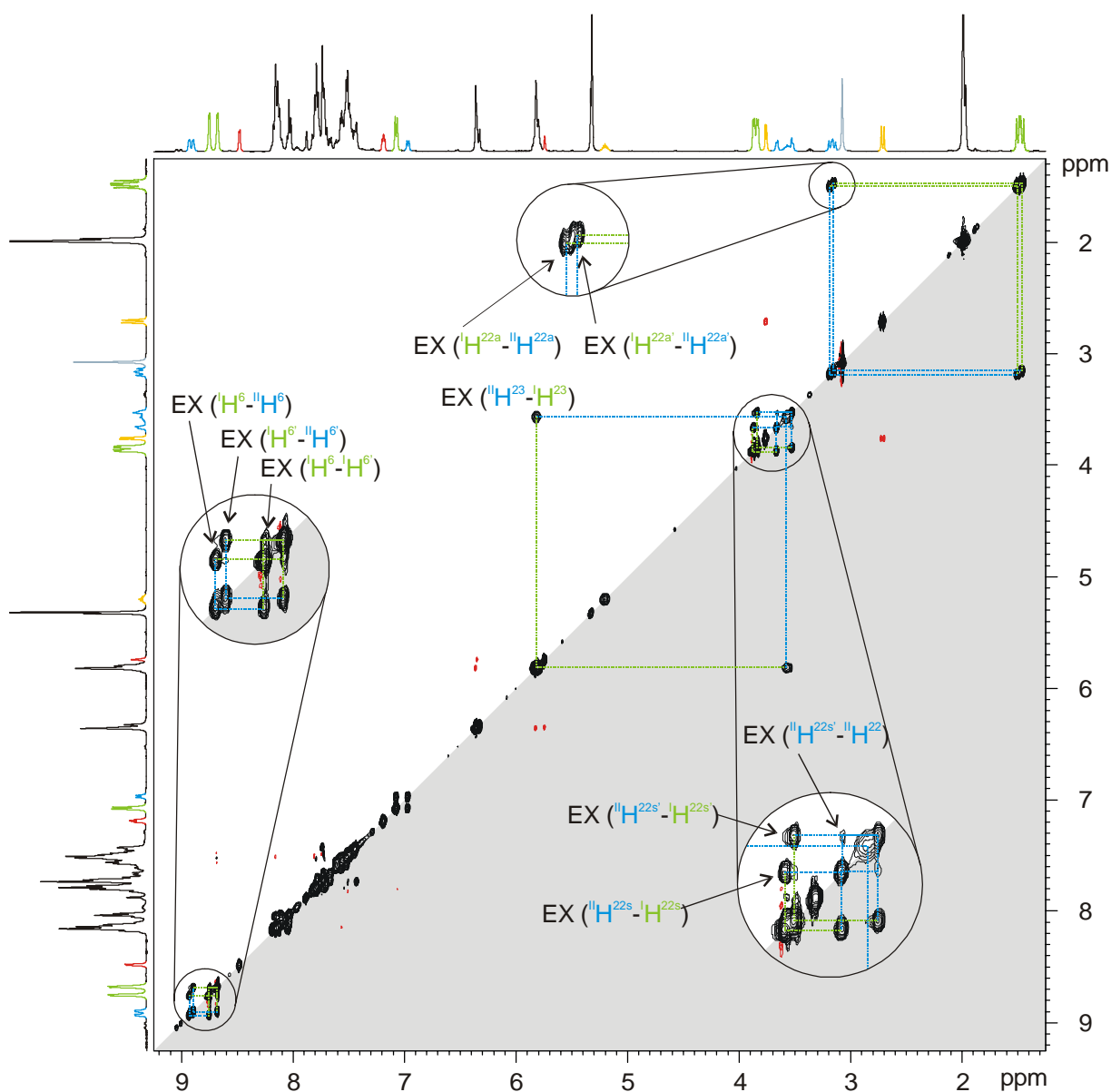


Abbildung 5-15: NOESY-Spektrum des Komplexes **161** bei 223 K. Grau unterlegt ist der symmetrische Teil „unterhalb“ der Diagonalen.

Zu erkennen ist, dass bei Verschiebungen der im 1H -NMR-Spektrum gelb eingefärbten Signale der Allylverbindung keine Austauschsignale zu sonstigen Isomeren auftreten. Gleiches gilt für die rot gefärbten Signale des freien Monomers. Dies bedeutet, dass die Verbindungen unter den Messbedingungen nicht im Gleichgewicht mit den anderen Spezies stehen.

Man erkennt Austauschsignale (EX) zwischen den Protonen am zentralen Kohlenstoffatom ($H^{23} - H^{23}$) im Allylteil der beiden Spezies. Die vier unterschiedlichen Protonen am Allylende weisen jeweils ein Austauschsignal zu genau einem entsprechenden Proton des anderen

Isomers ($^{\text{II}}\text{H}^{22\text{s}}\text{-}^{\text{I}}\text{H}^{22\text{s}}$, $^{\text{II}}\text{H}^{22\text{s}'}\text{-}^{\text{I}}\text{H}^{22\text{s}'}$, $^{\text{I}}\text{H}^{22\text{a}}\text{-}^{\text{II}}\text{H}^{22\text{a}}$, $^{\text{I}}\text{H}^{22\text{a}'}\text{-}^{\text{II}}\text{H}^{22\text{a}'}$) auf, was den paarweisen Austausch zwischen diesen Protonen anzeigt. Auch die tieffeldigsten Protonen der Pyridinringe ($^{\text{I}}\text{H}^6\text{-}^{\text{II}}\text{H}^6$, $^{\text{I}}\text{H}^{6'}\text{-}^{\text{II}}\text{H}^{6'}$) der beiden Spezies zeigen diesen paarweisen Austausch. Es sind keine Austauschsignale zwischen den *syn*-Protonen im Allylteil der einen Spezies und den *anti*-Protonen der anderen zu erkennen.

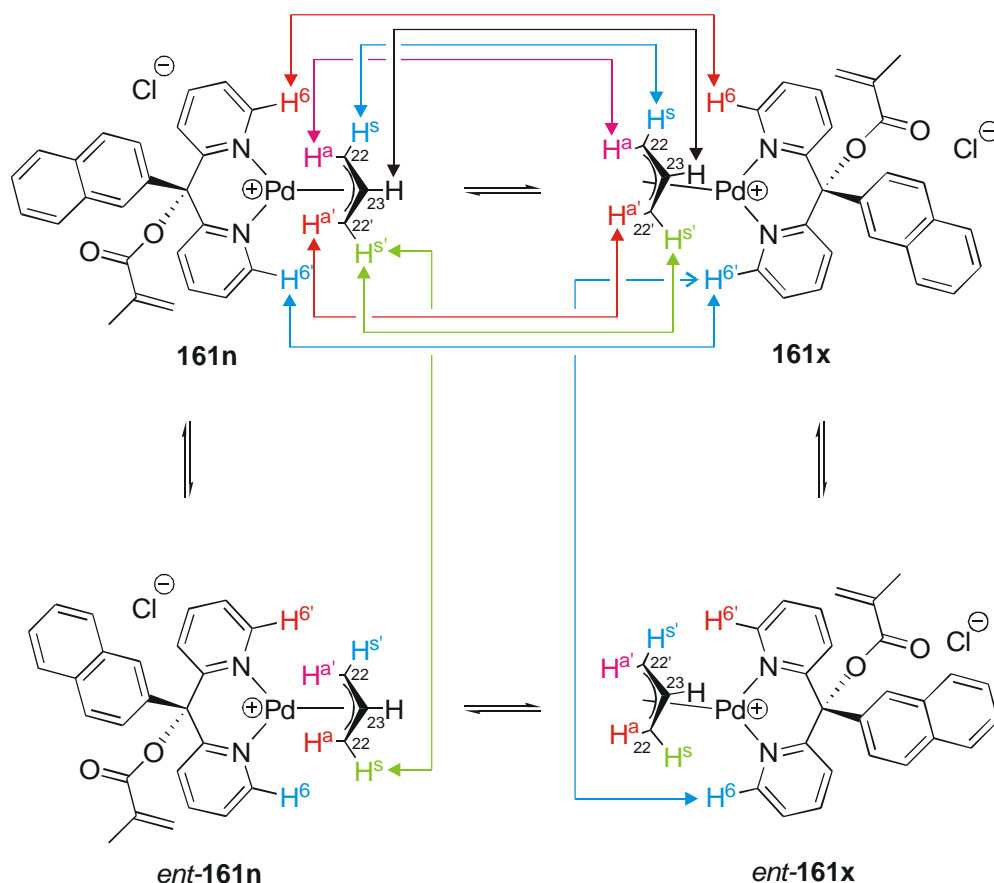
Weiterhin sind jeweils schwache Austauschsignale zwischen den beiden unterschiedlichen Protonen in den Pyridinringen ($^{\text{I}}\text{H}^6\text{-}^{\text{I}}\text{H}^{6'}$) der major-Verbindung und zwischen den beiden verschiedenen *syn*-Protonen im Allylteil ($^{\text{II}}\text{H}^{22\text{s}'}\text{-}^{\text{II}}\text{H}^{22\text{s}}$) der minor-Verbindung vorhanden.

Ein Tausch des Gegenions führte weder zum vollständigen Verschwinden des freien Monomers noch zu einer signifikanten Veränderung der Signalsätze. Daher wurde auf die Aufnahme von 2D-Spektren des Hexafluorophosphat-Komplexes verzichtet.

Es existieren also zwei verschiedene asymmetrische Komplexspezies, die im dynamischen Gleichgewicht stehen. Die chemischen Verschiebungen der beiden Spezies und die Austauschsignale zwischen ihnen sprechen für das Vorliegen der bereits in Schema 5-6, S. 86 beschriebenen *exo*- und *endo*-Komplexe. Das Fehlen der Austauschsignale zwischen *syn*- und *anti*-Protonen zeigt, dass es sich um eine Isomerisierung mit $\text{C}_1\text{-Pd}$ -Rotation (Weg B) handeln muss.

Die Austauschsignale innerhalb der einzelnen Isomere deuten auf eine Invertierung der Asymmetrie innerhalb des Komplexes unter den Messbedingungen hin. Im Komplex ist eine Spiegelebene vorhanden, durch die die beiden Pyridin-Ringe und die beiden Allylenden jeweils ineinander überführt werden. Der Methacrylatteil und die Naphthyleinheit liegen in dieser Spiegelebene. Es handelt sich also eigentlich um achirale Komplexe. Daher kann die Aufhebung der Symmetrie nur durch die Konformation des Moleküls hervorgerufen werden. Es scheint sich um die beiden enantiomeren Konformationsisomere der Rotation um die Bindung zwischen der Naphthyl-Einheit und dem zentralen Kohlenstoffatom des Liganden zu handeln.

Es liegen also zwei diastereomere Paare von enantiomeren Rotationsisomeren vor, wobei die Rotationsisomere ebenfalls im dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen. Dadurch kommt es zu Austauschsignalen innerhalb der jeweiligen Spezies. In Schema 5-21 sind alle vier Isomere des Komplexes **161** sowie die Übergänge der Protonen ineinander, die die Austauschsignale hervorrufen, dargestellt.

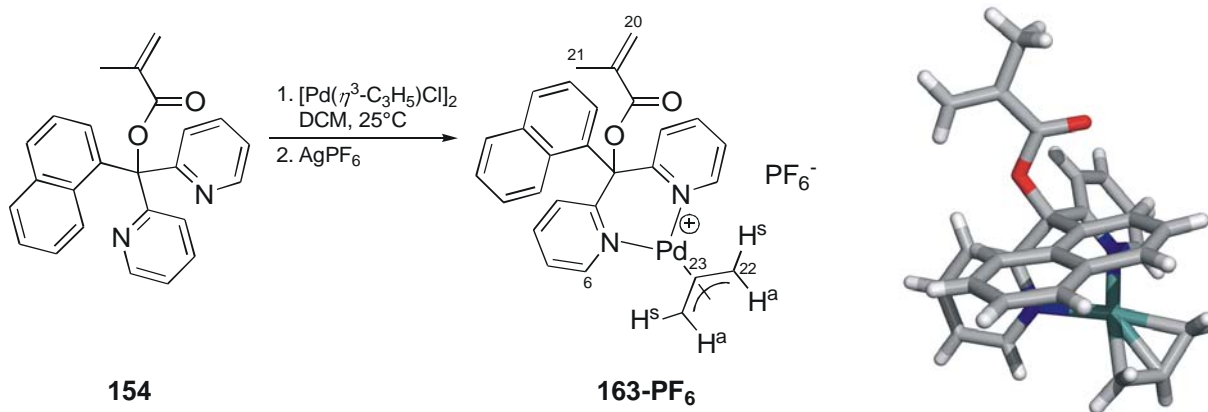


Schema 5-21: Konfigurationsisomere des Palladiumkomplexes **161**. Beide Spezies liegen als zwei enantiomere Rotationsisomere vor. Die Pfeile geben die für die Austauschsignale verantwortlichen Übergänge an.

Durch die Rotationsisomerie werden die beiden Allylenden durch die unterschiedliche relative Anordnung zum zweiten Ring im Naphthyl-Substituenten differenziert, was den Unterschied der chemischen Verschiebung hervorruft.

1NaB2PyMA **154:**

Das Monomer **154** wurde ebenfalls mit Allylpalladiumchlorid-Dimer in Dichlormethan umgesetzt. Nach Ligandenaustausch mit Silberhexafluorophosphat gelang es, eine Kristallstruktur des Komplexes **163-PF₆** zu erhalten (Schema 5-22).



Schema 5-22: Herstellung des Palladiumkomplexes **163-PF₆** von 1NaB2PyMA **154** und Kristallstruktur des Komplexes. Das Gegenion wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

In der Kristallstruktur ist eine bidentate Komplexierung des Palladiums durch den Liganden zu erkennen. Außerdem ist die Naphthyleinheit flach über der einen Seite des Allyl-Palladium-Komplexes angeordnet, was die Argumentation des vorigen Abschnitts zur Art der Asymmetrie im Komplex unterstützt. Allerdings bietet der äußere Aromat des Naphthyls nur eine geringe sterische Abstoßung am Ende des Allylteils. Insgesamt ist die Struktur der des Grundkomplexes **67** (vgl. Abbildung 2-6, S. 26) sehr ähnlich. Die beiden Pyridinringe sind fast symmetrisch angeordnet, es kommt also nicht zu starken Konformationsänderungen dieser beiden Ringe durch die Naphthyleinheit.

Die Komplexierung wurde ebenfalls mittels NMR-Untersuchungen verfolgt. Da die hieraus gewonnenen Erkenntnisse mit denen des vorigen Abschnitts quasi identisch sind, wird hier auf eine ausführliche Darstellung der Spektren verzichtet. In Abbildung 5-16 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **163-Cl** mit Chlorid als Gegenion bei 223 K gezeigt.

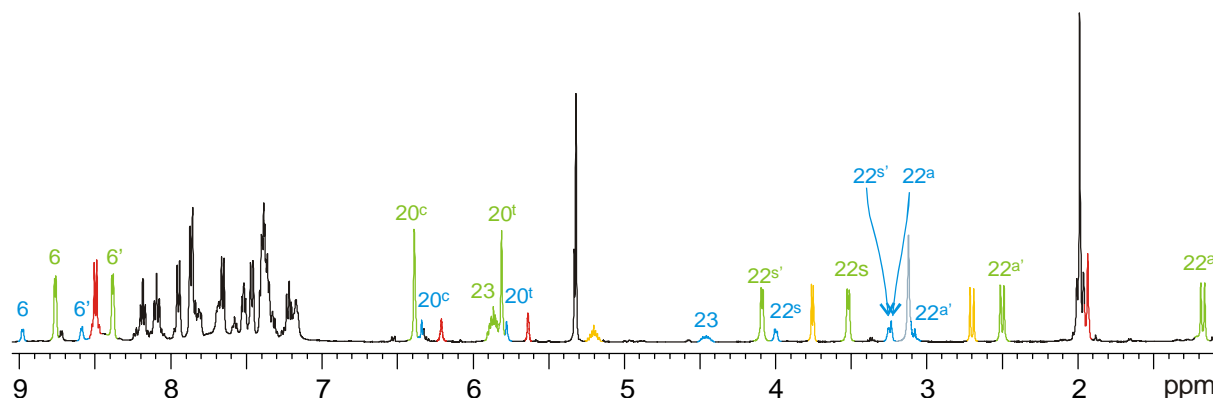


Abbildung 5-16: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **163-Cl** bei 223 K.

Man erkennt auch bei diesem Komplex die gleiche Isomerisierung zwischen *exo*- und *endo*-Komplex sowie die Konformationsänderung des Naphthyl-Substituenten. In diesem Fall ist

jedoch die Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden *syn*- bzw. den beiden *anti*-Protonen insbesondere der major-Verbindung größer als zuvor.

Es zeigt sich, dass beide Monomere bereitwillig bidentate Komplexe mit Allylpalladiumchlorid bilden, weshalb eine erfolgreiche asymmetrische Katalyse zu erwarten war.

5.4.3 Katalyseexperimente

Die Monomere **153** bzw. **154** und die Copolymere **copoly-157** sowie **copoly-160** wurden als Liganden in der allylischen Substitutionsreaktion (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst.

Tabelle 5-8: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM **v330**: 2NaB2PyMA **153**, 1NaB2PyMA **154**, Poly-(2NaB2PyMA-co-TrMA) **copoly-157** bzw. Poly-(1NaB2PyMA-co-TrMA) **copoly-160** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]	Konf. ^[d]
1	153	25	0	5	86 ^[e]	--	--
2	153	10	0	18	61	--	--
3	154	25	0	1	97 ^[e]	--	--
4	154	10	0	18	35	--	--
5	copoly-157	25	0	20	48 ^[e]	23	<i>R</i>
6	copoly-157	10	0	70	69	28	<i>R</i>
7	copoly-157	25	25	0.9	61 ^[e]	17	<i>R</i>
8	copoly-157	10	25	1.5	69 ^[e]	23	<i>R</i>
9	copoly-157	5	25	22	74 ^[e]	16	<i>R</i>
10	copoly-160	25	-10	20	56 ^[e]	42	<i>R</i>
11	copoly-160	25	0	20	67 ^[e]	40	<i>R</i>
12	copoly-160	10	0	26	41	33	<i>R</i>
13	copoly-160	10	25	1.5	70 ^[e]	35	<i>R</i>
14	copoly-160	5	25	23	<10	-- ^[f]	--

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie. ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 20 mol% Eu(hfc)₃ als chirales Shift-Reagenz.

^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-DPPM (S)-**12**.^[23] ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ. ^[f]Auf die Bestimmung des ee wurde wegen zu geringer Produktmasse verzichtet.

Die Komplexe beider Monomere zeigten katalytische Aktivität. Dabei ist der des 2-Naphthyl-substituierten Monomers **153** (#1, #2) weniger reaktiv als der des 1-Naphthyl-substituierten **154** (#3, #4). Beim Einsatz von 25 mol% Katalysator bei 0°C war die Reaktion mit **153** als Ligand nach fünf Stunden, mit **154** bereits nach einer Stunde vollständig. Diese Versuche und die mit den Biphenyl-substituierten Derivaten **142** (Tabelle 5-6, S. 101) und **141** (Tabelle 5-4, S. 94) zeigten, dass die Aktivität des Katalysators zurück geht, wenn die *para*-Position des Phenyl-Substituenten besetzt ist, wie dies in **142** und **153** der Fall ist. **154** hingegen zählt wie

141 zu den hoch reaktiven Bis-2-pyridyl-substituierten Monomeren. Es zeigte sich, dass die Besetzung der *para*-Position nicht nur negative Auswirkungen auf die Polymerisation der Monomere, sondern auch auf die Katalyseaktivität der Palladiumkomplexe hat.

Die Copolymere wurden jeweils bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Katalysatormengen eingesetzt. **Copoly-157** zeigte bei Verwendung von 25 mol% Katalysator bei 0°C nach 20 Stunden vollständigen Umsatz (#5), mit nur 10 mol% immerhin nach 70 Stunden (#6). Selbst mit 5 mol% war die Reaktion bei 25°C noch quantitativ, wenn auch erst nach 22 Stunden (#9). Die Enantioselektivität der Reaktion war jedoch in allen Fällen nicht zufriedenstellend (#5 - #9). Der beste erzielte Wert lag mit 28% *ee* deutlich unter den mit dem Polymer **copoly-22** des Grundkörpers erreichten Wert von 60%. In allen Fällen wurde das (*R*)-konfigurierte Produkt erhalten.

Die Reaktivität des Komplexes von **copoly-160** war etwas größer als die von **copoly-157** (#10 - #14). Er zeigte bei -10°C und 25 mol% Katalysator noch genügend Aktivität, um laut DC-Kontrolle nach 20 Stunden Reaktionszeit vollständigen Umsatz zu erhalten (#5). Der Enantiomerenüberschuss von 42% im isolierten Produkt ist der beste mit diesem Copolymer erzielte Wert. Bei höherer Temperatur (#6) bzw. mit 10 mol% Katalysator (#7, #8) war die Selektivität geringer, jedoch stets signifikant. In allen Fällen wurde auch hier das (*R*)-konfigurierte Produkt erhalten. Bei Verwendung von nur 5 mol% Katalysator war die Aktivität des Komplexes so gering, dass nur wenige Milligramm Produkt erhalten werden konnten (#9).

Fazit:

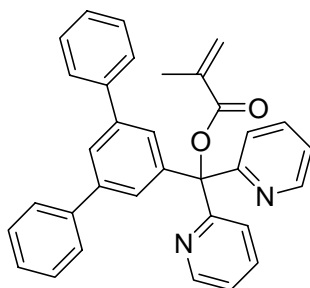
Naphthyl-substituierte Derivate zeigten zwar eine signifikante Enantioselektivität bei der durchgeführten Testkatalyse, jedoch ließ sich das Ergebnis der Katalyse, verglichen zum Grundkörper, durch diese Modifikation nicht verbessern. Durch die NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die beiden Enden des Allylteils im Monomerkomplex beim 1-Naphthyl-Derivat **154** stark, beim 2-Naphthyl-Derivat **153** weniger stark durch die Asymmetrie des „Phenyl“-Substituenten differenziert werden. Eine Erklärung für die trotz des gestiegenen sterischen Anspruchs verschlechterte Selektivität könnte darin zu finden sein. Durch die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse an den beiden Allylenden wird der Angriff des Nukleophils bevorzugt an einer der beiden Seiten stattfinden. Es ist denkbar, dass die hierdurch hervorgerufene Selektivität der durch die Konformation hervorgerufenen Selektivität im Sinne eines „mismatched“ pairs entgegenwirkt. Dadurch geht dann in Summe die Selektivität zurück.

Eine weitere Erklärung für die geringe Selektivität könnte in der langen Reaktionszeit zu suchen sein. Diese ist wohl durch das nur verdünnte Auftreten von Donoratom-tragenden Seitenketten innerhalb der beiden Copolymere erklärbar. Da die Copolymere keine gute Stabilität der helikalen Konformation aufwiesen geht die asymmetrische Induktion während der Katalysereaktion zurück.

5.5 3,5-disubstituierte Derivate

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass nicht C_2 -symmetrische Phenylsubstituenten wie 1-Naphthyl bzw. 2-Naphthyl die beiden Enden des Allylteils durch ihre Asymmetrie differenzieren. Die durch diese zusätzliche Asymmetrie hervorgerufene asymmetrische Induktion in der Katalysereaktion wirkt eventuell der gewünschten und durch die Konformation des Triarylpropellers hervorgerufenen Induktion entgegen.

Um den sterischen Anspruch um das Reaktionszentrum zu vergrößern, ohne zusätzliche Asymmetrie in die Seitenkette einzubringen, bietet sich eine symmetrische Substitution mit sterisch anspruchsvollen Gruppen am Phenylteil, entsprechend $Y = Y' = \text{Aryl}$ in Verbindung **117** (siehe Abbildung 5-1, S. 75), an. Zielstruktur war also das Terphenyl-Derivat **164** (Abbildung 5-17).



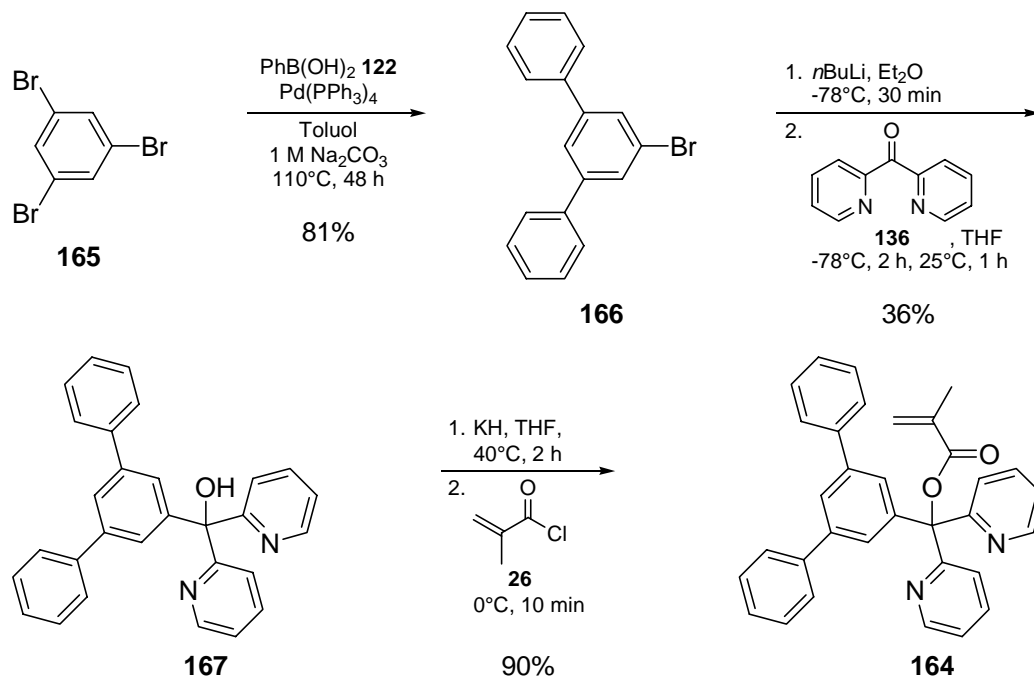
3,5TPB2PyMA **164**

Abbildung 5-17: 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat **164**.

5.5.1 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

Monomersynthese und Polymerisation:

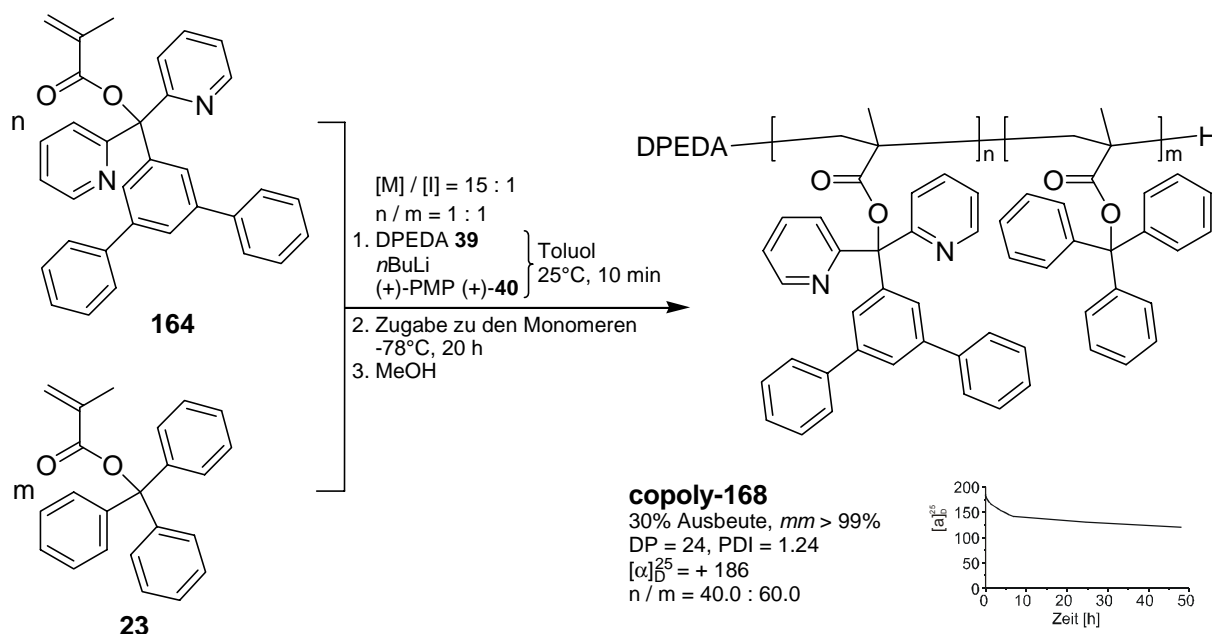
Die dreistufige Herstellung des Terphenyl-substituierten Monomers **164** ist in Schema 5-23 gezeigt.



Schema 5-23 : Herstellung von 3,5TPB2PyMA **164**.

Zunächst wurde nach einer Literaturvorschrift^[79] 1,3,5-Tribrombenzol **165** in einer Suzuki-Kreuzkupplung mit Phenylboronsäure **122** zum 5-Brom-*meta*-Terphenyl **166** umgesetzt. Das Produkt konnte in sehr guten 81% Ausbeute (Lit.: 64%^[79]) hergestellt werden. Zusätzlich zu dem Produkt war in allen Produktfraktionen allerdings Triphenylbenzol enthalten, das durch dreifache Kupplung entstand. Da dieses jedoch die anschließende Umsetzung nicht stören sollte, wurde ohne erneute Aufreinigung mit der Mischung weiter gearbeitet. Nach Brom-Lithium-Austausch an **166** und Umsetzung mit Bis-(2-pyridyl)keton **136** konnte der Triaryl-methylalkohol **167** in moderaten, für diesen Verbindungstyp jedoch nicht schlechten 36% Ausbeute isoliert werden. Nach Deprotonierung mit Kaliumhydrid und Zugabe von Methacrylsäurechlorid gelang die Synthese des Monomers **164** in sehr guten 90% Ausbeute.

Das Terphenyl-substituierte Monomer **164** wurde mit TrMA **23** copolymerisiert (Schema 5-24).

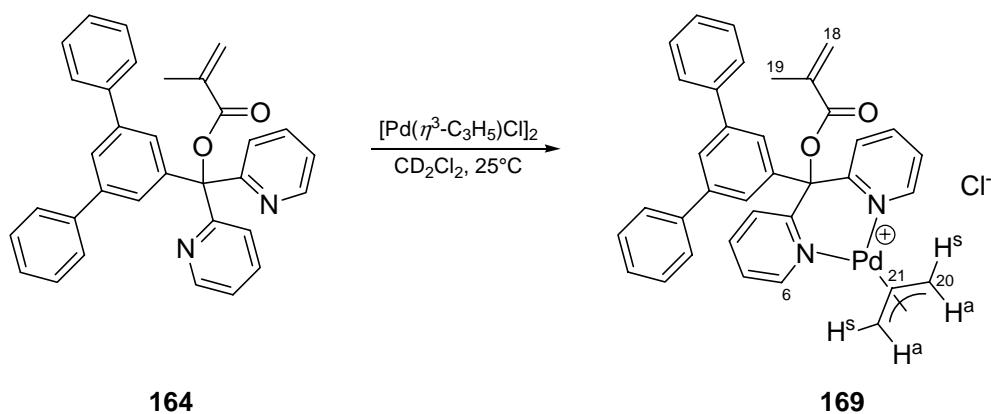


Schema 5-24: Copolymerisation von 3,5TPB2PyMA **164** mit TrMA **23**.

Nach Umsetzung von jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden Monomere unter den Standardbedingungen konnte ein in Benzol / Hexan unlösliches Polymer **copoly-168** in 30% Ausbeute isoliert werden. Beide Monomere wurden in das Polymer der mittleren Kettenlänge von 24 ($PDI = 1.24$) fast gleichmäßig eingebaut, wobei das Rückgrat eine rein isotaktische Konfiguration aufwies. Mit $[\alpha]_D^{25} = +186$ war der Drehwert nicht sehr hoch, aber das nur langsame Absinken dieses Wertes direkt nach dem Auflösen zeigte eine relativ stabile Konformation des Polymers an. Da der Drehwert nach 50 Stunden noch weit über der Hälfte des Anfangsdrehwertes lag, ist davon auszugehen, dass die Drehwertabnahme durch Änderungen innerhalb der Seitengruppen verursacht wurde, und nicht eine Racemisierung der helikalen Konformation im Rückgrat des Polymers dafür verantwortlich war.

Komplexierungs- und Katalyseuntersuchungen:

Durch Umsetzung von 20 mg des Monomers **164** mit 7.5 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer ($[N] / [Pd] = 2 : 1$) in 0.7 ml CD_2Cl_2 wurde der Komplex **169** hergestellt (Schema 5-25).



Schema 5-25: Herstellung des Palladiumkomplexes **169**.

Die Lösung des Komplexes wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 5-18 sind ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

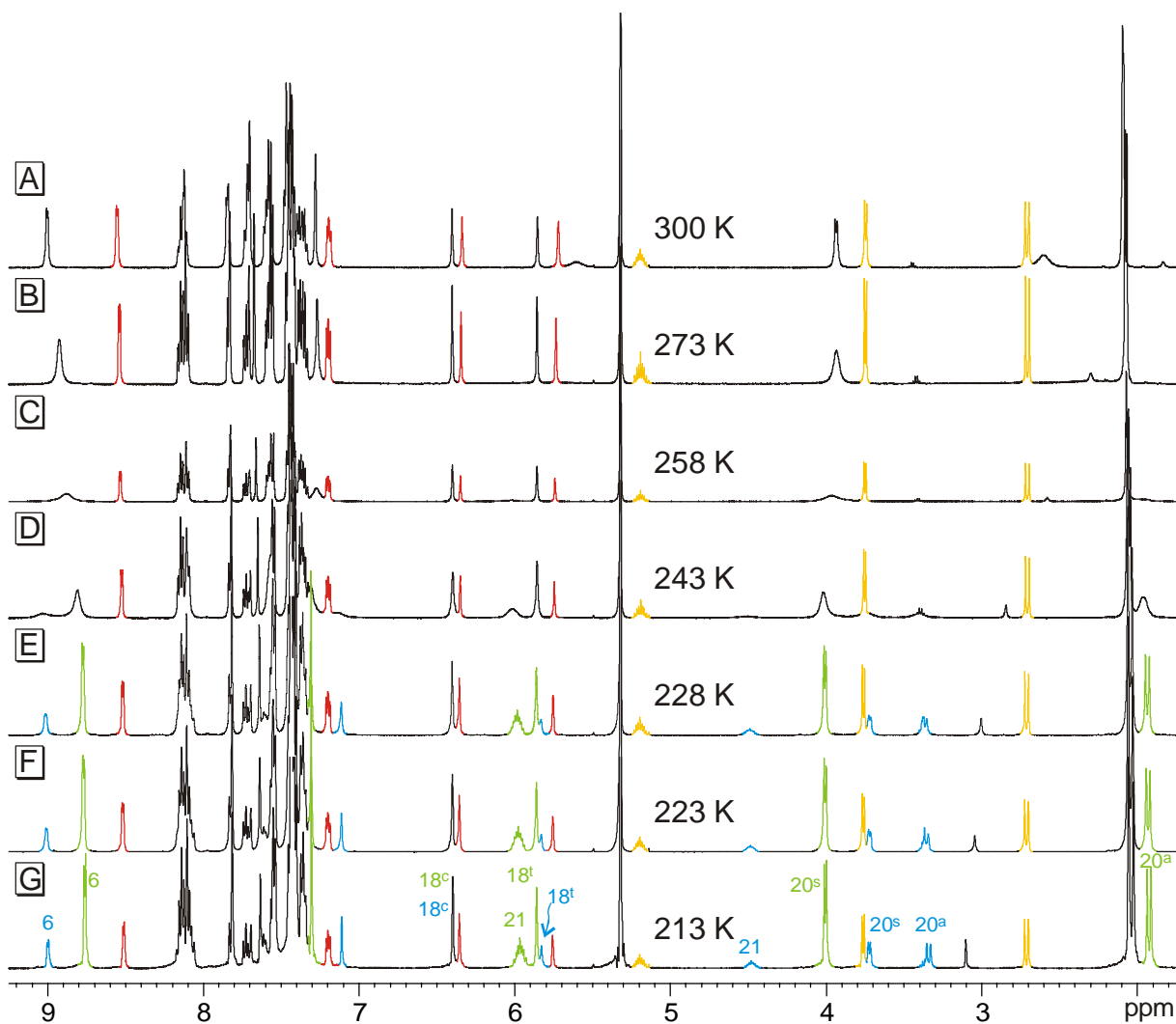


Abbildung 5-18: ^1H -NMR-Spektren des Palladium-Komplexes **169** in CD_2Cl_2 . A: 300 K, B: 273 K, C: 258 K, D: 243 K, E: 228 K, F: 223 K, G: 213 K.

Bei 300 K (A) erkennt man scharfe Signale von nicht umgesetztem Monomer **164** (rot) sowie die der bereits bei den Naphthyl-Derivaten **153** (vgl. Abbildung 5-12, S. 106) und **154** (vgl. Abbildung 5-16, S. 113) beobachteten unbekannten Allylspezies (gelb). Weiterhin sind die typisch verbreiterten Signale eines dynamischen Systems zu erkennen. Daher wurde die Probe abgekühlt, bis bei 213 K neben den zuvor erwähnten Signalen zwei scharfe Signalsätze (grün und blau) im Verhältnis von 3.6 : 1 vorlagen. Die Signale der beiden Spezies entsprechen denen von zwei symmetrischen, bidentat komplexierten Allylpalladium-Komplexen. Auch die angefertigten COSY-, HSQC- und NOESY-Spektren bei dieser Temperatur bestätigten, dass es sich um zwei im dynamischen Gleichgewicht vorliegende, bidentat vom Liganden komplexierte Isomere des Allylpalladiumkomplexes **169** handelt.

Wegen der auch ohne Ligandentausch nachgewiesenen Komplexierung von Palladium wurde katalytische Aktivität des Komplexes erwartet. Daher wurden das Monomer **164** sowie das Copolymer **copoly-168** als Liganden in der allylischen Substitutionsreaktion (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

Tabelle 5-9: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: 3,5TPB2PyMA **164** bzw. Poly-(3,5TPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-168** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]	Konf. ^[d]
1	164	25	0	2.25	86 ^[e]	--	--
2	164	10	0	46	29 ^[f]	--	--
3	copoly-168	25	0	46	38 ^[f]	0	--

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie. ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 20 mol% Eu(hfc)₃ als chirales Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-DPPM (S)-**12**.^[23] ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ. ^[f]Laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung zu beobachten.

Das Monomer **164** zeigte trotz des großen sterischen Anspruchs hohe katalytische Aktivität. Beim Einsatz von 25 mol% Palladium bei 0°C war die Reaktion nach 2.25 Stunden beendet (#1), und es konnten 86% des Produkts *rac*-**12** isoliert werden. Bei Verwendung von 10 mol% Palladium bei 0°C lief die Reaktion jedoch deutlich langsamer ab (#2). Nach zwei Tagen konnte keine weitere Umsetzung beobachtet werden, und die Ausbeute war mit 29% auch gering.

Beim Einsatz von 25 mol% Katalysator mit dem polymeren Ligand **copoly-168** bei 0°C war die katalytische Aktivität ebenfalls nicht ausreichend (#3). Nach 46 Stunden konnten lediglich 38% Katalyseprodukt isoliert werden. Entgegen der Erwartung war das Produkt allerdings racemisch. Dies bedeutet, dass trotz des Vorliegens einer Überschusskonformation im Rückgrat des Polymers diese Asymmetrie nicht auf das katalytisch aktive Zentrum in der

Seitenkette übertragen werden konnte. Der stark erhöhte sterische Anspruch der Seitengruppen scheint dazu zu führen, dass sich diese nicht mehr einheitlich propellerartig anordnen und die Palladiumkomplexe als racemische Mischung gebildet werden.

Neben dem sterischen Anspruch könnten elektronische windungsübergreifende Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Substituenten die Seitenketten in achirale Konformationen zwingen. Um dieses Problem zu umgehen, erschien es sinnvoll, bei gleichem Substitutionsmuster sterisch anspruchsvolle Alkyl-Substituenten einzubringen.

5.5.2 3,5-Dialkylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylate

Um den sterischen Anspruch mit Alkyl-substituierten Phenylderivaten zu erhöhen, wurden 5-Brom-*meta*-dialkylbenzolderivate als Edukte benötigt. Da das Dimethyl- und das Di-*tert*-Butyl-Derivat kommerziell erhältlich waren, sollten die beiden in Abbildung 5-19 gezeigten Monomere 3,5*t*BuB2PyMA **170** und 3,5MB2PyMA **171** synthetisiert werden.

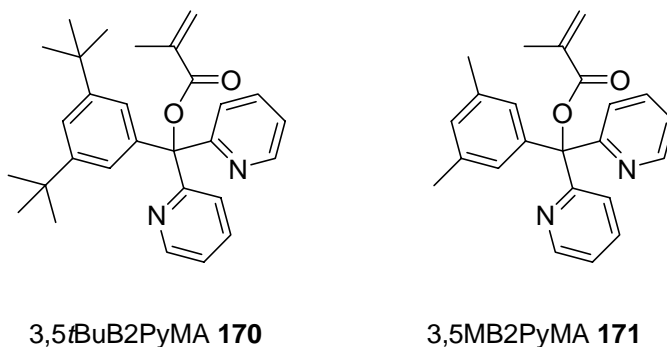
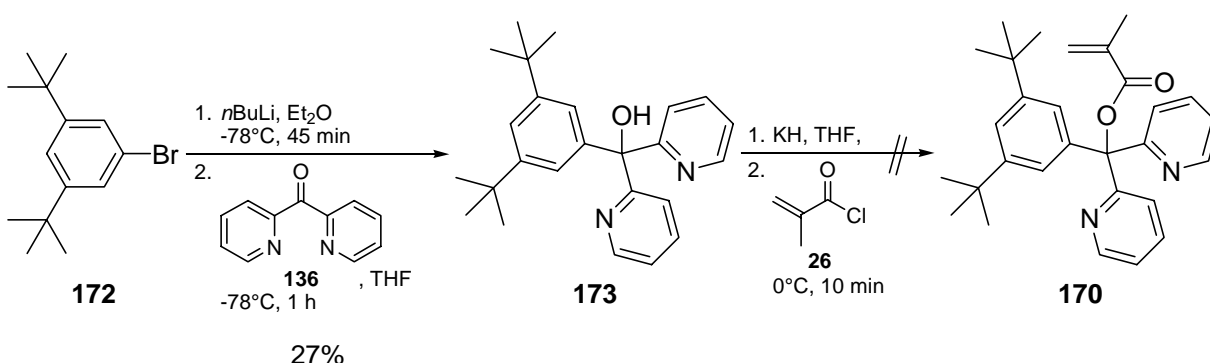


Abbildung 5-19: 3,5-Dialkylphenyl-substituierte Bis-(2-pyridyl)methylmethacrylate **170** und **171**.

Monomersynthese und Polymerisation:

In Schema 5-26 ist die geplante Synthese des Di-*tert*-butylderivates **170** gezeigt.

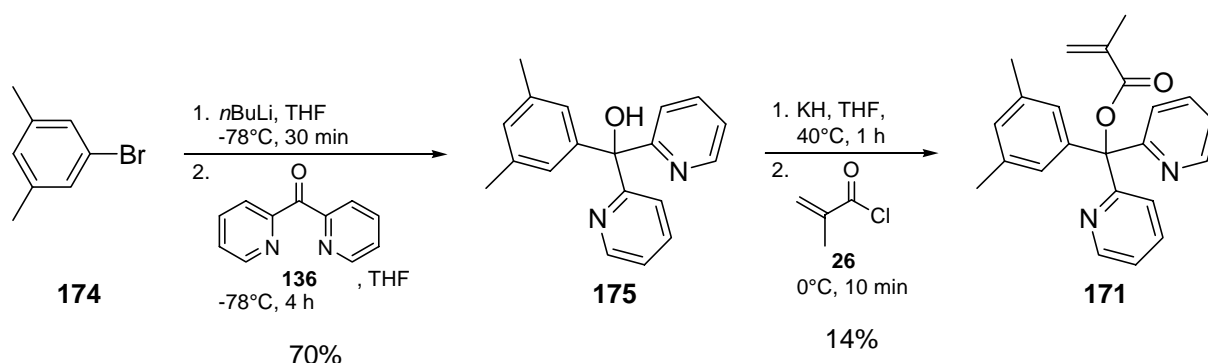


Schema 5-26: Herstellung von 3,5*t*BuB2PyMeOH **173**, geplante Umsetzung zu 3,5*t*BuB2PyMA **170**.

Zunächst wurde 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol **172** nach Brom-Lithium-Austausch und Umsetzung mit Bis-(2-pyridyl)keton **136** in moderaten 27% Ausbeute in den Alkohol **173**

überführt. Die anschließende Deprotonierung mit Kaliumhydrid und Acylierung mit Methacrylsäurechlorid **26** lieferte jedoch nicht das gewünschte Monomer **170**. Stattdessen wurde das Edukt **173** fast quantitativ zurück erhalten. Daher wurde in einem zweiten Versuch zur Deprotonierung für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Trotz dieser Maßnahme konnte auch diesmal kein Produkt **170** isoliert und lediglich der eingesetzte Alkohol **173** reisoliert werden. Wegen dieser gescheiterten Experimente wurden die Untersuchungen zu diesem Monomer eingestellt.

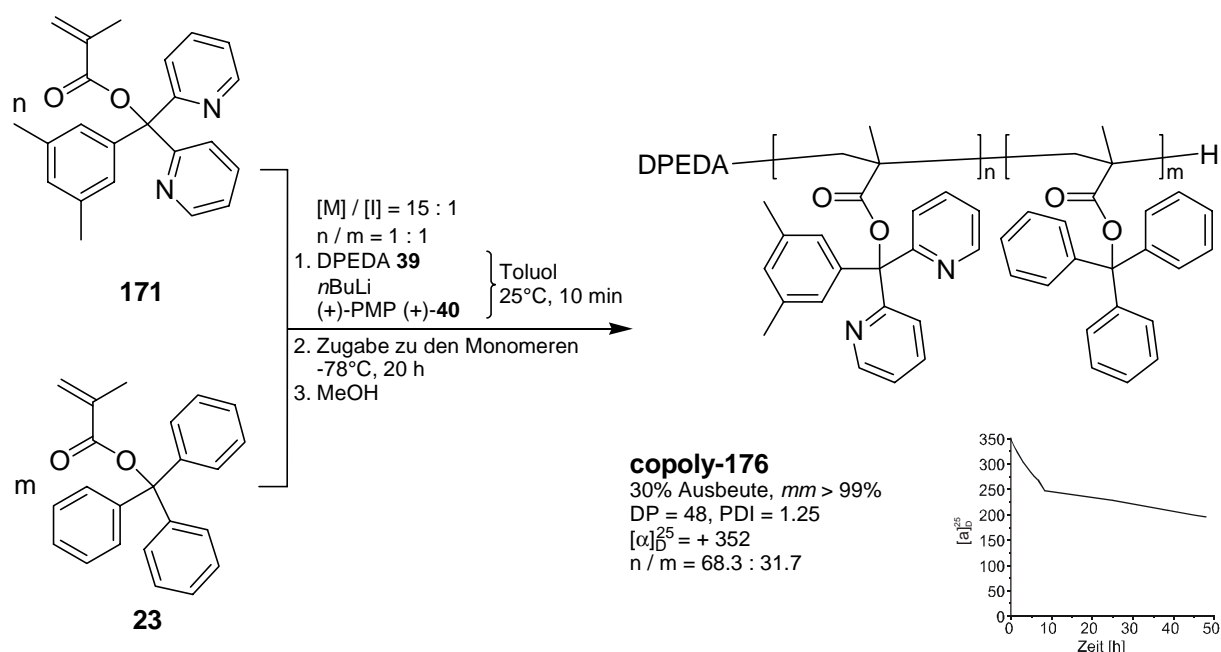
In Schema 5-27 ist die Herstellung von 3,5-Dimethyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3,5MB2PyMA) **171** gezeigt.



Schema 5-27: Herstellung von 3,5MB2PyMA **171**.

1-Brom-3,5-dimethylbenzol **174** wurde nach Brom-Lithiumaustausch mit Bis-(2-pyridyl)-keton **136** in guten 70% Ausbeute zum Alkohol **175** umgesetzt. Dieser konnte in mäßigen 14% zum Methacrylat **171** acyliert werden.

Vom Monomer **171** wurde ein statistisches Copolymer mit TrMA **23** hergestellt (Schema 5-28)

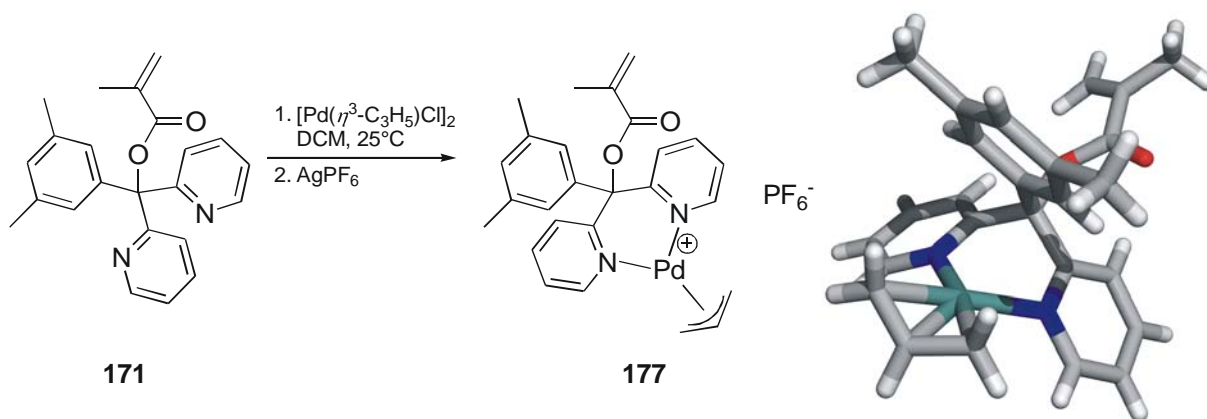


Schema 5-28: Copolymerisation von 3,5MB2PyMA **171** mit TrMA **23**.

Durch Umsetzung von jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden Monomere mit dem Initiatorgemisch und der üblichen Aufarbeitung durch Ausfällen konnte das Copolymer **copoly-176** in 30%iger Ausbeute isoliert werden. Die Kettenlänge mit DP = 48 bei nicht idealer Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1.25) und die rein isotaktische Konfiguration des Rückgrates zeigten die erfolgreiche Polymerisation an. Die beiden Monomere wurden jedoch nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit ins Polymer eingebaut. TrMA **23**, das zur Stabilisierung der helikalen Konformation eingebaut werden sollte, ist mit nur 31.7% stark unterrepräsentiert. Das zu Beginn rasche Abnehmen des hohen Drehwertes von [α]_D²⁵ = + 352 in Lösung, bevor ein fast konstanter Drehwert erreicht wird, muss hier wohl auch auf Konformationsänderungen innerhalb der Seitenketten und nicht auf eine Racemisierung der helikalen Konformation zurückgeführt werden.

Komplexierungs- und Katalyseexperimente:

Das Monomer **171** wurde mit Allylpalladiumchlorid-Dimer komplexiert und durch Gegenionentausch ein Einkristall des Komplexes **177** isoliert (Schema 5-29).



Schema 5-29: Herstellung des Palladiumkomplexes **177** von 3,5MB2PyMA **171** und Kristallstruktur des Komplexes. Das Gegenion sowie Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Man erkennt die bidentate Komplexierung des Palladiums durch das Monomer und die für diese Komplexe typische Komplexgeometrie um das Palladium herum. Die Spitze des Allylteils ist vom Phenyl-Substituenten weg gerichtet. Der sterische Anspruch um die beiden Allylenden ist im Vergleich zum Komplex **67** des Grundkörpers PB2PyMA **38** (vgl. Abbildung 2-6, S. 26) leicht vergrößert. Anders als im Fall der Naphthyl-substituierten Monomere (vgl. Abschnitt 5.4.2, S. 105) ist jedoch eine Differenzierung der beiden Enden durch den Phenylsubstituenten nicht zu erwarten.

Das Monomer **171** und das Copolymer **copoly-176** wurden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution als Liganden eingesetzt (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Tabelle 5-10: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-**11** mit DMM: 3,5MB2PyMA **171** bzw. Poly-(3,5MB2PyMA-co-TrMA) **copoly-176** als Liganden.^[a]

#	Ligand	mol% Pd	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]	<i>ee</i> [%] ^[c]	Konf. ^[d]
1	171	25	0	2.75	94 ^[e]	--	--
2	171	10	0	22	quant.	--	--
3	copoly-176	25	0	8	71 ^[e]	62	<i>R</i>
4	copoly-176	10	0	48	14 ^[f]	46	<i>R</i>
5	copoly-176	10	25	3	> 99	50	<i>R</i>
6	copoly-176	5	25	24	80 ^[f]	48	<i>R</i>

^[a]Die Katalysen wurden nach AAV 7.2.4 durchgeführt. ^[b]Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie. ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 20 mol% Eu(hfc)₃ als chirales Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-DPPM (S)-**12**.^[23] ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ. ^[f]Laut DC-Kontrolle kein weiterer Umsatz.

Der Monomerkomplex zeigt eine für diesen Komplex typ gute katalytische Aktivität. Beim Einsatz von 25 mol% Katalysator bei 0°C ist die Reaktion nach 2.75 Stunden quantitativ (#1).

Bei Verringerung der Katalysatormenge auf 10 mol% ist dies nach 22 Stunden der Fall (#2). Dies ist bemerkenswert, da keiner der zuvor eingesetzten Monomerkomplexe mit 10 mol% Katalysator bei 0°C eine ausreichende Katalysatorstabilität aufwies, um quantitativen Umsatz zu erzeugen.

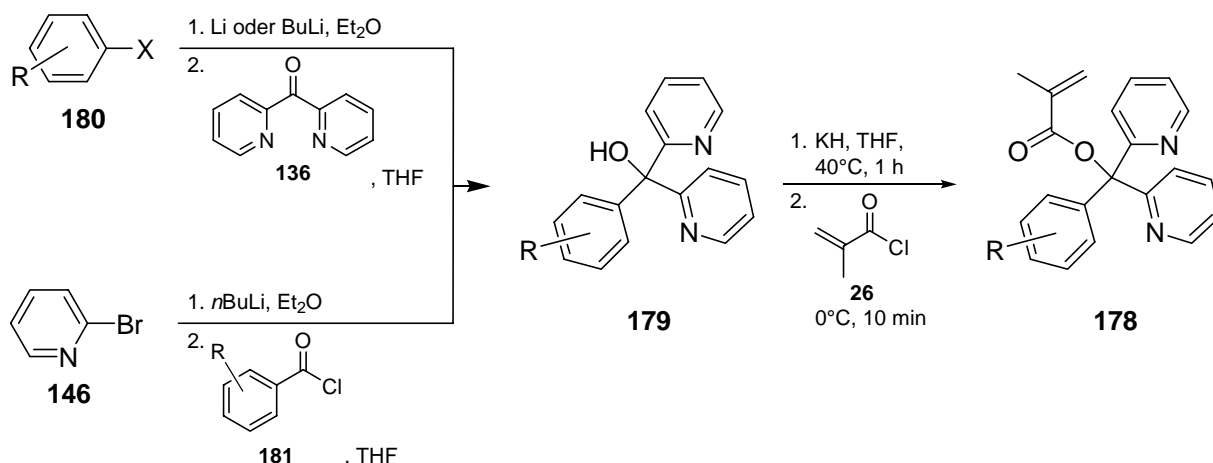
Beim Einsatz des Copolymers **copoly-176** wurden unter verschiedenen Bedingungen stets signifikante Enantiomerenüberschüsse von $ee > 45\%$ erhalten (#3 - #6). Die beste Selektivität wurde beim Einsatz von 25 mol% Palladium bei 0°C erzielt. Nach acht Stunden konnte das (*R*)-konfigurierte Katalyseprodukt (*R*)-**12** in 71%iger Ausbeute und mit einem Enantiomerenüberschuss von 62% erhalten werden (#3). Dieses Ergebnis ist das beste bisher erzielte Resultat mit helikal-chiralen Polymeren als Liganden in Katalysereaktionen.

5.6 Schlussfolgerungen

Aus der Serie der in diesem Kapitel vorgestellten, am Phenylring substituierten (Poly)-Phenyl-bis-(2-pyridyl)-methylemethacrylate können Zusammenhänge zwischen der Monomerstruktur und der Eignung der Monomere für das Katalyseprojekt hergestellt werden. Entscheidend für den Erfolg des Projektes sind der Zugang zum einhändig helikal-chiralen Polymer und dessen Eigenschaften, die Komplexierungseigenschaften des Liganden sowie die Qualität des Komplexes als Katalysator.

5.6.1 Monomersynthesen und Polymerisationsergebnisse

Zur Herstellung der Monomere **178** wurden als Schlüsselschritte die Addition eines lithiierten Aromaten an eine Aryl-substituierte Carbonylverbindung sowie die anschließende Acylierung des entstandenen Triarylmethylalkohols **179** mit Methacrylsäurechlorid **26** durchgeführt (Schema 5-30).



Schema 5-30: Herstellung von substituierten Triarylmethylmethacrylaten **178**.

Sofern das entsprechend substituierte Arylhalogenid **180** zur Verfügung stand oder leicht herzustellen war, hat sich die Strategie der Monoaddition dieses Aromaten an das Bis-(2-pyridyl)keton **136** bewährt. War das entsprechend substituierte Benzoesäurechlorid **181** leichter zugänglich, so war die zweifache Addition von 2-Brompyridin **146** nach Brom-Lithium-Austausch die Methode der Wahl.

Zur Herstellung der Monomere **178** ist die bewährte Methode die Deprotonierung des Alkohols **179** mit einem Überschuss Kaliumhydrid und anschließende Zugabe von ca. 2 Äquivalenten Methacrylsäurechlorid **26** bei 0°C. Zur Aufarbeitung sollte die Reaktionsmischung zunächst mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen werden. Durch Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung kann die eventuell entstandene Methacrylsäure aus der Mischung entfernt werden. Zur Reinigung der Methacrylate hat es sich bewährt, das Rohprodukt wegen der Gefahr der unerwünschten Polymerisation stets in Lösung zu halten, indem z.B. Toluol vor dem Einengen zugesetzt wird. Dieses kann dann als Lösungsmittel zum Auftragen auf eine Chromatographiesäule verwendet werden. Die Herstellung der Alkyl-substituierten Monomere lieferte die geringsten Ausbeuten. So gelang es nicht, das *tert*-Butyl-Derivat **153** zu synthetisieren, und die Synthese des Methyl-substituierten Monomers **171** gelang nur in moderaten 14%. Für diese schlechten Ergebnisse müssen elektronische Effekte verantwortlich sein, da der sterische Anspruch einer Methylgruppe in *meta*-Position keinen all zu großen Effekt auf die Monomersynthese haben sollte. Die Synthese dieser Aryl-substituierten Monomere gelang in guten bis hervorragenden Ausbeuten.

Die Polymerisation dieser sterisch sehr anspruchsvollen Methacrylate gelingt in der Regel als statistische Copolymerisation mit TrMA **23** mit jeweils 7.5 Äquivalenten der beiden

Monomere bezogen auf den Initiator. Monomere mit Substituenten in *ortho*- oder in *para*-Position am Phenylring liefern weniger gute Polymerisationsresultate als solche mit *meta*-Substitution. Die in *ortho*-Position fluorierten Derivate **134** und **135** konnten zwar polymerisiert werden, jedoch waren die gebildeten Copolymer nicht in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Der gleiche Effekt wurde beim in *para*-Position Phenylsubstituierten Derivat **142** beobachtet. Gelang die Polymerisation mit unzureichender Selektivität, so dass kein rein isotaktisches Polymer gebildet wurde, so war die helikale Konformation nicht ausreichend stabil.

5.6.2 Einsatz als Liganden in der allylischen Substitution

Alle Monomere wurden unter identischen Bedingungen, einmal mit 25 mol% Katalysator und einmal mit 10 mol%, jeweils bei 0°C als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution von 1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat (DPPA) *rac*-**11** mit Dimethylmalonat (DMM) (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 24) eingesetzt. Die Copolymere wurden jeweils unter verschiedenen Bedingungen in der gleichen Reaktion eingesetzt. Die besten Resultate bezüglich der Enantioselektivität wurden meist mit 25 mol% Palladium und bei 0°C erzielt. In Tabelle 5-11 sind die Ergebnisse für die hier untersuchten Methacrylate zusammengefasst.

Tabelle 5-11: Einsatz der am Phenylring substituierten (Poly-)-Phenyl-bis-(2-pyridylmethyl)-methacrylate in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution.

Ligand	25 mol% Pd, 0°C		10 mol% Pd, 0°C		Katalyse mit Copolymer, 25 mol% Pd, 0°C		
	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]
2FB2PyMA 134	1	quant.	20	18	-- ^[a]	-- ^[a]	-- ^[a]
2,6FB2PyMA 135	1	quant.	20	29	-- ^[a]	-- ^[a]	-- ^[a]
3BiPB2PyMA 141	2	79 ^[b]	21	32	8	83 ^[b]	32
4BiPB2PyMA 142	4.75	quant.	21	19	-- ^[a]	-- ^[a]	-- ^[a]
2NaB2PyMA 153	5	86 ^[b]	18	61	20	48 ^[b]	23
1NaB2PyMA 154	1	97 ^[b]	18	35	20	56 ^[b, d]	42 ^[d]
3,5TPB2PyMA 164	2.25	98 ^[b]	46	29	46	38 ^[c]	0
3,5MB2PyMA 171	2.75	94 ^[b]	22	quant.	8	71 ^[b]	62

^[a]Es konnte kein lösliches Polymer hergestellt werden. ^[b]Laut DC-Kontrolle quantitativ. ^[c]Laut DC-Kontrolle kein weiterer Umsatz. ^[d]Bei -10°C durchgeführter Versuch.

Alle Monomere zeigten mit 25 mol% Katalysator quantitativen Umsatz in der Testkatalyse. Üblicherweise lagen die Reaktionszeiten bei einer Stunde für die in *ortho*-Position substituierten Derivate, zwischen zwei und drei Stunden für die *meta*-substituierten und bei etwa fünf Stunden für die *para*-substituierten Monomere. Die Substitution der *para*-Position

wirkte sich also nicht nur negativ auf die Polymerisationsergebnisse aus, sondern beeinflusste auch entscheidend die Reaktivität in der Katalysereaktion.

Wurden nur 10 mol% des monomeren Palladiumkomplexes als Katalysator eingesetzt, wurde die maximale Reaktionsdauer für die durchgeführte Katalyse deutlich. Nach etwa 20 Stunden zeigte keiner der eingesetzten Katalysatoren weitere Aktivität, obwohl meist noch DPPA in der Reaktionsmischung vorhanden war. Nur das mit zwei Methyl-Substituenten, also mit kleinem zusätzlichem sterischen Anspruch versehene Monomer **171** konnte bis zu diesem Zeitpunkt bereits eine quantitative Umsetzung des Eduktes hervorrufen.

Beim Einsatz der Copolymere zeigte sich, dass wie erwartet diejenigen mit wenig stabiler helikaler Konformation keine gute Enantioselektivität hervorriefen. Außerdem ist ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität des Monomerkomplexes und der Qualität der asymmetrischen Induktion zu erkennen. Monomere mit geringer Reaktivität wie **153** wiesen eine geringe Enantioselektivität auf. Monomere mit höherer Katalyseaktivität wie **154** zeigten hingegen eine bessere Selektivität. Der hier erzielte Wert von 42% *ee* ist vermutlich auf die lange Reaktionszeit von 20 Stunden zurück zu führen, die durch die geringe Häufigkeit der Donoratom-substituierten Seitenketten im Copolymer **copoly-160** (siehe Seite 105) verursacht wurde. Das Copolymer des zweifach methylierten Derivats **171** zeigte die beste Enantioselektivität während der Katalysereaktion. Durch den hohen Anteil von Donoratom-tragenden Seitenketten (siehe Seite 123) war die Reaktivität in der Katalysereaktion recht hoch. Da außerdem der Drehwert keine starke Abnahme innerhalb des Katalysezeitraums zeigte, ist der mit 62% *ee* erzielte Wert für die Selektivität eine Verbesserung des von M. Holbach entwickelten Systems.^[23] Wurde der sterische Anspruch in der Seitengruppe wie in **164** zu groß, so konnte keine Enantioselektivität beobachtet werden, auch wenn die Reaktivität des Monomerkomplexes dies vermuten ließ. Die Erklärung für dieses Verhalten scheint in den nicht einheitlich propellerartig vorliegenden Seitengruppen zu liegen, wodurch die Palladiumkomplexe als racemische Mischung gebildet werden.

Es zeigte sich also, dass für die zusätzliche Substitution des Phenylsubstituenten im PB2PyMA **38** ein eng begrenzter Konstitutionsraum in Frage kommt. Um den benötigten sterischen Anspruch einzuführen, sollten Substituenten bevorzugt in *meta*-Position angebracht werden. Diese dürfen jedoch keinen zu großen sterischen Anspruch aufweisen, um nicht die Polymerisation oder das Auftreten von Propellerkonformationen in der Seitengruppe zu verhindern.

Die Substitution der *para*-Position hatte sowohl auf die Polymerisation als auch auf die Katalysereaktion negative Auswirkungen. Daher ist eine solche Substitution nicht geeignet.

Bei asymmetrischer Substitution des Phenylringes kann es zu zwei Arten der Selektion während der Katalysereaktion kommen. Wirken diese beiden Mechanismen entgegengesetzt, so ist die Enantioselektivität herabgesetzt, weshalb man stets symmetrisch substituierte Phenylringe bevorzugen sollte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die von M. Reggelin et al.^[14-16] entwickelte Methode zur asymmetrischen Katalyse mit helikal-chiralen Polymeren ohne weitere Chiralitätselemente als Quelle der asymmetrischen Induktion stellt ein völlig neuartiges Katalysekonzept dar. Ziel dieser Arbeit war es, das bisher verwendete System durch Strukturaufklärung und Variation der Polymere zielgerichtet zu verbessern. Mit Hilfe dieser neu erworbenen Kenntnisse sollten bessere Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Katalyse erzielt werden.

Im einzelnen wurden folgende Ziele erreicht:

1. Es wurden die Triarylmethylester **72*** bzw. **70*** der ^{13}C -markierten Pivalinsäure und der ^{13}C -markierten Methacrylsäure (Abbildung 6-1) hergestellt.

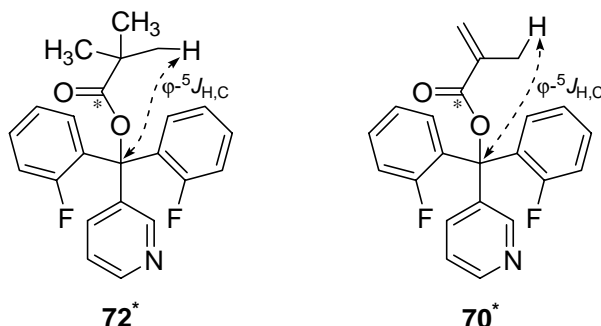


Abbildung 6-1: ^{13}C -markierte Triarylmethylester **72*** und **70***.

Es gelang die Bestimmung der in der Literatur sehr selten angegebenen Kopplungskonstante zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem Kohlenstoffatom des Alkoholteils einer Estergruppe am Beispiel **72*** zu $^2J_{\text{C,C}} = 3.4 \text{ Hz}$ (Abbildung 3-8, S. 41). Durch Optimierung der Aufnahmeparameter mit Hilfe dieser Kopplungskonstante gelang die Aufnahme von 3,2-ADEQUATE-Spektren der beiden Verbindungen (Abbildung 3-9, S. 43 bzw. Abbildung 3-11, S. 49). In beiden Spektren war die zur sequenziellen Zuordnung der Seitenketten innerhalb eines Oligomers benötigte, in Abbildung 6-1 nochmals eingezeichnete Pseudo- $^5J_{\text{H,C}}$ -Korrelation zwischen diesen und Atomen des Rückgrates deutlich zu erkennen. Mit herkömmlichen Methoden war diese $^5J_{\text{H,C}}$ -Korrelation nicht zugänglich.

2. Es gelang die Isolierung von dimeren, sterisch überfrachteten Methacrylaten (siehe Schema 3-13, S. 52 sowie Schema 3-16, S. 57) wie **88** mit dem einseitig am Stickstoff geschützten Initiator **86** (Abbildung 6-2).

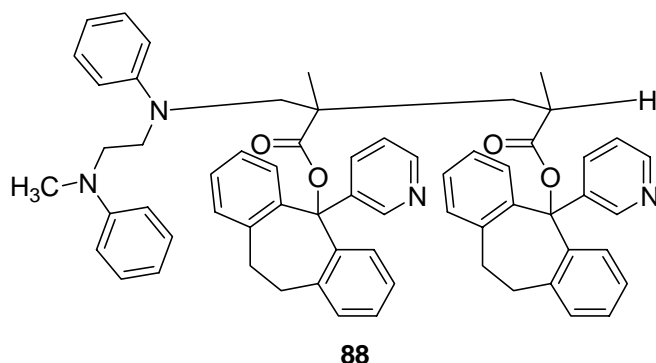


Abbildung 6-2: Dimeres Methacrylat **88** mit dem einfach *N*-geschützten Initiator.

Die geplante Kettenverlängerung dieser Dimere gelang, vermutlich wegen der Pyridin-Substitution in den Seitenketten, nicht (Kapitel 3.2, ab S. 50).

3. Es wurden drei bisher nicht literaturbekannte, Bipyridin-substituierte Methacrylate **92**, **93** sowie **108** hergestellt (Abbildung 6-3).

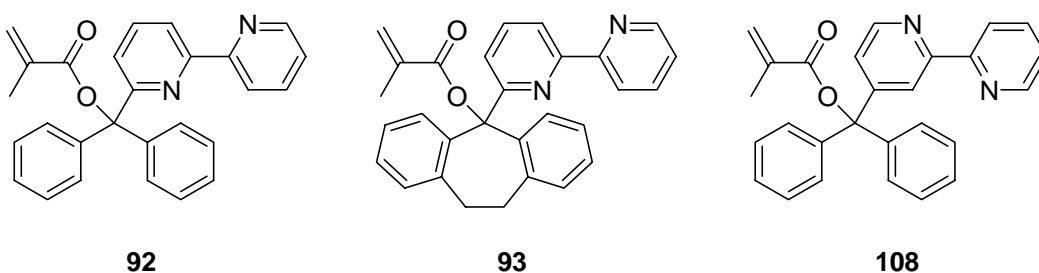


Abbildung 6-3: Nicht literaturbekannte Bipyridin-substituierte Methacrylate **92**, **93** und **108**.

Es gelang erstmals, mit **92** ein Bipyridin-substituiertes Methacrylat dieser Art zu polymerisieren. Es konnte ein rein isotaktisches Copolymer mit TrMA **23** in 83% Ausbeute und mit hohem Drehwert erhalten werden (Schema 4-6, S. 68). Das Copolymer zeigte jedoch keine katalytische Aktivität in der allylischen Substitution. Die beiden Monomere **93** und **108** ließen sich nicht polymerisieren.

4. Es wurden die neun in Abbildung 6-4 gezeigten bisher nicht literaturbekannten Bis-2-pyridyl-substituierten Methacrylate in guten Ausbeuten hergestellt (siehe Kapitel 5, ab S. 75).

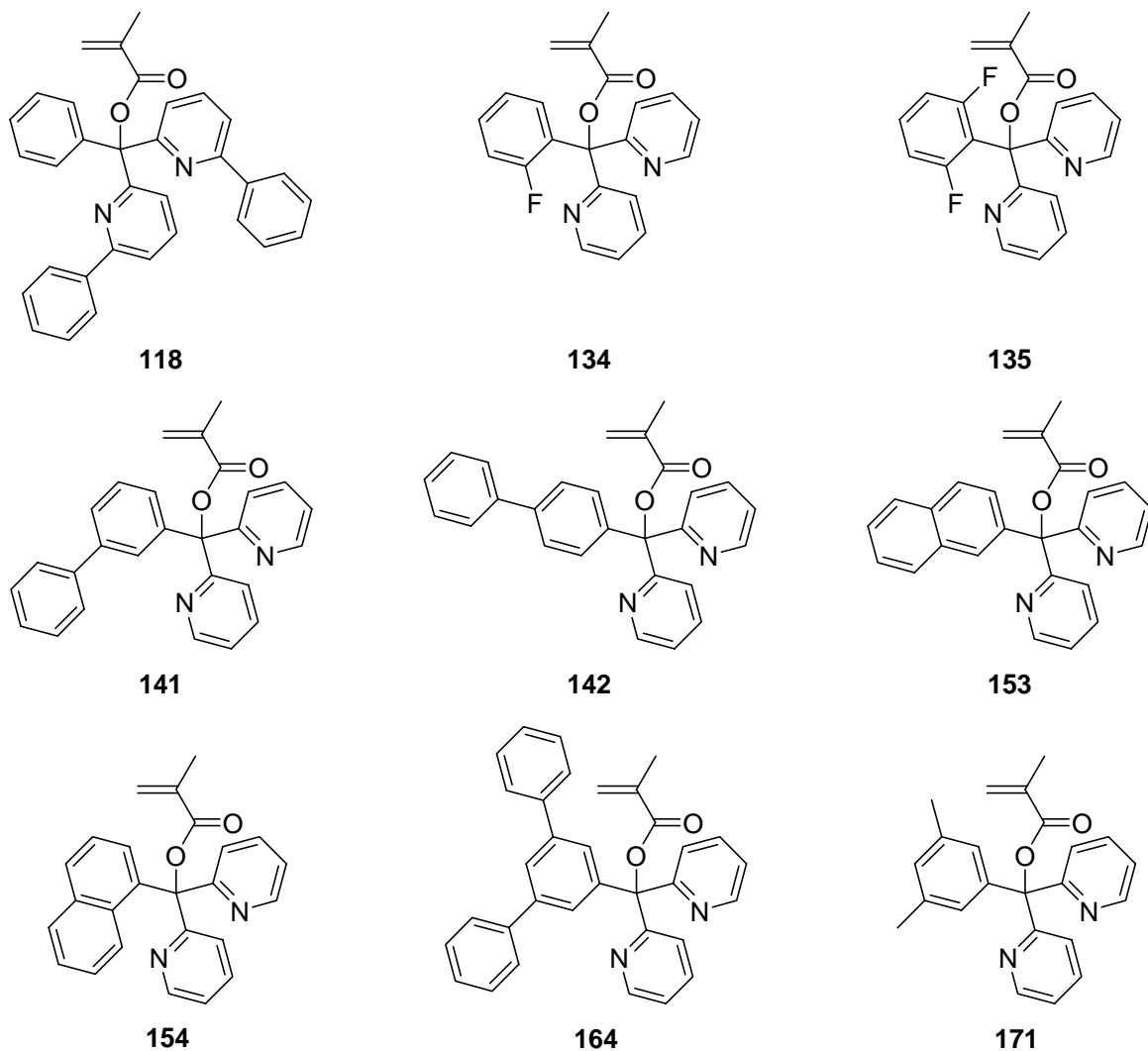


Abbildung 6-4: In dieser Arbeit hergestellte Bis-2-pyridyl-substituierte Methacrylate.

Es gelang, von allen hergestellten Monomeren Copolymere mit TrMA **23** in einer gangselektiven anionischen Polymerisation herzustellen. Die Copolymere der fluorierten Derivate **134** und **135** sowie des in *para*-Position substituierten **142** waren in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die anderen Copolymere wiesen gute bis hervorragende Taktizitäten und hohe Drehwerte auf. Der konstante Drehwert der Copolymere von **141**, **154**, **164** sowie **171** zeigte die Stabilität der helikalen Konformation dieser Polymere an.

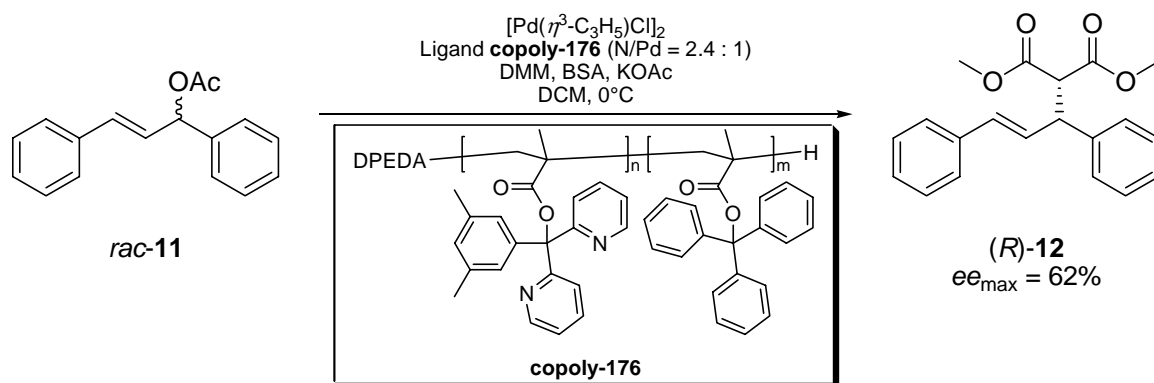
5. Durch Kristallisations- und NMR-Untersuchungen wurde gezeigt, dass es zwei Klassen von Monomeren als Liganden gibt. Die erste Klasse wird durch das an den Pyridinringen substituierte Methacrylat **118** repräsentiert. Hier war ein Austausch des Gegenions zum nicht komplexierenden Hexafluorophosphat nötig, um die bidentate Komplexierung von Palladium zu erreichen (siehe Abbildung 5-3, S. 82). Der gebildete Komplex **127** lag als Gemisch zweier Isomere vor, die vermutlich durch Rotation der Pyridin-Ringe um die C-C-Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom ineinander übergehen (siehe Schema 5-7, S. 87).

Die zweite Klasse von Liganden, die am Phenylring zusätzlich substituiert sind, bilden hingegen unabhängig vom Substitutionsmuster bereitwillig bidentate Komplexe mit Allylpalladiumchlorid. Dies wurde durch NMR-Untersuchungen an den Komplexen von **142** (Abbildung 5-9, S. 97), **153** (Abbildung 5-12, S. 106), **154** (Abbildung 5-16, S. 113) und **164** (Abbildung 5-18, S. 119) sowie durch Kristallstrukturen der Komplexe von **154** (Schema 5-22, S. 113) und **171** (Schema 1-1, S. 124) gezeigt.

Durch intensive 2D-NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass von den Komplexen der am Phenyl substituierten Monomere wie beispielsweise **142** (siehe Abbildung 5-10, S. 98) zwei Konfigurationsisomere im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, bei denen es sich vermutlich um die in Schema 5-6, S. 86 diskutierten *endo*- und *exo*-Komplexe **133n** bzw. **133x** handelt. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass diese beiden Isomere durch C¹-Pd-Rotation ineinander übergehen.

Bei Substitutionen, die keine die C₂-symmetrischen Phenylsubstituenten enthalten, wie bei **153** (siehe Abbildung 5-15, S. 110), wird dadurch die Spiegelsymmetrie des Komplexes, die konstitutionell vorhanden ist, aufgehoben. Neben dem zuvor beschriebenen *endo-exo*-Gleichgewicht liegt hier außerdem noch ein zusätzliches Gleichgewicht zwischen den Rotationsisomeren des substituierten Phenylrings vor (siehe Schema 5-21, S. 112).

6. Die hergestellten löslichen Copolymere **copoly-148** (siehe Tabelle 5-4, S. 94), **copoly-157** (siehe Tabelle 5-8, S. 114), **copoly-160** (siehe Tabelle 5-8, S. 114), **copoly-168** (siehe Tabelle 5-9, S. 120) sowie **copoly-176** (siehe Tabelle 5-10, S. 124) wurden als Liganden in der in Schema 6-1 gezeigten Palladium-katalysierten allylischen Substitutionsreaktion von 1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat (DPPA) *rac*-**11** mit Dimethylmalonat eingesetzt. Die meisten der Liganden führten zu moderaten Enantioselektivitäten im Produkt **12** zwischen 23% und 42% *ee*. Das Copolymer **copoly-176** des Dimethyl-substituierten **171** führte zu 62% *ee* (Schema 6-1)



Schema 6-1: Palladium-katalysierte allylische Substitution von DPPA *rac*-11 mit DMM und **copoly-176** als Ligand.

Dies ist der bisher höchste mit helikal-chiralen Polymeren ohne weitere Chiralitätselemente als Katalysatoren erzielte Enantiomerenüberschuss.

In der hier vorgestellten Arbeit wurden Untersuchungen zahlreicher sterisch überfrachteter Methacrylsäureester hinsichtlich ihrer Polymerisierbarkeit, ihrer Komplexierungseigenschaften und der katalytischen Eigenschaften durchgeführt. Hierdurch konnten Rückschlüsse auf systemimmanente Probleme gezogen werden:

- Gute Komplexierungseigenschaften wirken sich zwar positiv auf die Katalysereaktion aus, beeinflussen allerdings meist die Polymerisation negativ.
- Ein sehr hoher sterischer Anspruch der Seitenketten stabilisiert die helikale Überstruktur des Polymers, verhindert jedoch das Komplexieren von Palladium oder führt zu schlechten Chiralitätstransfers.
- Monomere, die im mittleren Bereich dieser beiden Aspekte einzuordnen sind, liefern auch nur mittelmäßige Ergebnisse bezüglich der Enantioselektivität.

Es konnte allerdings auch gezeigt werden, dass die konstitutionelle Breite in den Seitengruppen für die Herstellung der Polymere groß ist.

Die Arbeiten zur Strukturuntersuchung liefern das Handwerkszeug für die geplante NMR-spektroskopische Untersuchung der dreidimensionalen Struktur. Es wurde die Synthese von ^{13}C -markierten Methacrylsäureestern und die Optimierung der *n,m*-ADEQUATE-Technik für die gestellte Analyseaufgabe gezeigt. Auch ist die Synthese geschützter Oligomere gelungen. Die Strukturuntersuchung sollte durch Kombination dieses Wissens und dieser Techniken möglich sein.

Die vorliegende Arbeit lieferte umfangreiche Hinweise auf Probleme, die bei der Anwendung von helikal-chiralen Liganden in der asymmetrischen Katalyse auftreten können, sowie Hinweise zu deren Behebung. Im Einzelnen sollten folgende Aspekte in zukünftigen Projekten besonders berücksichtigt werden:

1. Für die Strukturuntersuchung ist die notwendige NMR-spektroskopische Methodik für das Analyseproblem an ^{13}C -markierten Verbindungen optimiert worden. Es gilt, durch bessere Trennmethode wie präparative GPC, HPLC oder SFC einzelne Diastereomere von ^{13}C -markierten Oligomethacrylaten zu isolieren. Durch Anwendung der hier optimierten *n,m*-ADEQUATE-Technik sollte dann die vollständige Zuordnung der Signale innerhalb der Oligomere inklusive der sequenziellen Zuordnung der Seitenkettenposition möglich sein. Hierdurch böte sich die Möglichkeit, erstmals die Struktur eines helikal-chiralen Oligomethacrylats mittels NOE-Spektroskopie und Distanzgeometrierechnung ermitteln zu können, um dieses Wissen für ein rationales Ligandendesign zu verwenden.
2. Beim Übergang vom Terphenyl-substituierten **164** zum Dimethylphenyl-substituierten Monomer **170** wurde durch die Variation des sterischen Anspruchs eine Verbesserung des Enantiomerenüberschusses erzielt. Eine ähnliche Veränderung der Substituenten an den Pyridinringen in **118** könnte dazu führen, dass die bisher aufgrund des hohen sterischen Anspruchs verhinderte Katalyse stattfinden kann. Das ebenfalls direkt neben den Donorpositionen am Pyridin, allerdings nur Methyl-substituierte Methacrylat **182** (Abbildung 6-5), könnte hier zum Erfolg führen.

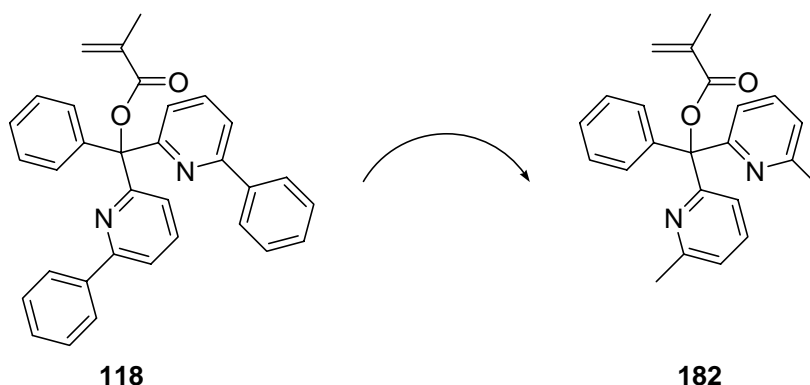


Abbildung 6-5: Phenyl-bis-[2-(6-methyl)pyridyl]methacrylat **182**.

3. Durch einen Wechsel der Donorfunktion zu phenolischen Liganden wie **183** oder **184** (Abbildung 6-6) ergeben sich einige interessante Aspekte.

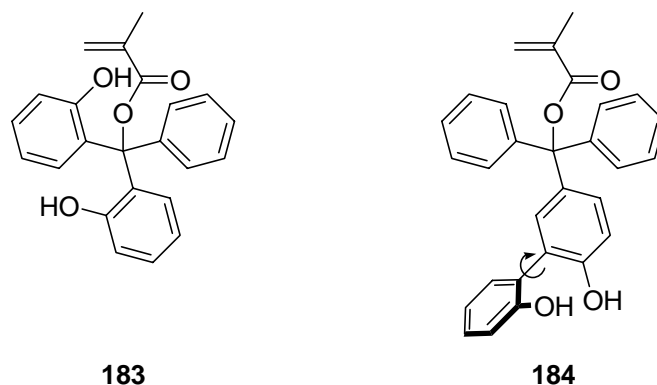


Abbildung 6-6: Methacrylate mit Bis-phenol- oder Biphenol-Substitution.

Zum einen wäre ein Wechsel des Übergangsmetalls zu Titan oder anderen Sauerstoffakzeptoren möglich. Dadurch könnten die polymeren Liganden in bisher nicht durchführbaren Katalysen eingesetzt werden. Außerdem wäre durch die Induktion des helikalen Rückgrats auf die in **184** angedeutete Tropos-Achse eine Effizienzsteigerung im Chiralitätstransfer möglich.

Ein Nachteil solcher phenolischer Liganden wird jedoch eine durch die größere Elektronendichte im Aromaten herabgesetzte Hydrolysestabilität der Esterfunktion sein, was zu kurzen Katalysatorstandzeiten führen könnte.

4. Viele der hergestellten Polymere wiesen eine wenig stabile helikale Konformation auf. Um die während der Polymerisation gebildete einhändig helikale Konformation zu stabilisieren, bieten sich zwei interessante Ansätze an (Abbildung 6-7).

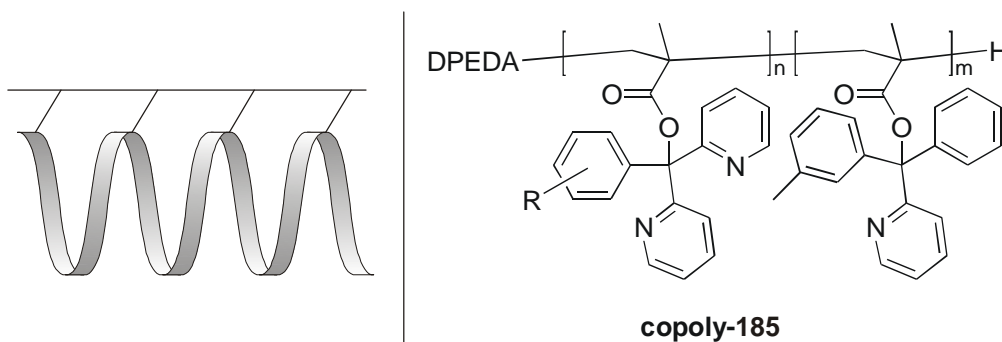


Abbildung 6-7: Stabilisierung der helikalen Konformation durch windungsübergreifende Quervernetzung oder durch den Einbau chiraler Seitengruppen.

Das Aufdrehen der helikalen Struktur könnte durch windungsübergreifende Quervernetzung parallel zum Polymerrückgrat, wie links gezeigt, verhindert werden. Diese

Quervernetzung könnte beispielsweise mittels Metathese von zuvor im Monomer angebrachten Olefinen oder durch Polymerisation entlang der Kette geschehen.

Eine zweite Möglichkeit liegt in der Ausnutzung polymerspezifischer kooperativer Effekte. So könnte zum Beispiel das „sergeant and soldier“-Prinzip,^[19] das bereits erfolgreich bei den Polyisocyanaten zur Stabilisierung der dynamischen helikalen Konformation angewandt wird, auf die Polymethacrylate übertragen werden. Als achirale Monomere müssen solche eingesetzt werden, die eine nicht stabile helikale Konformation ausbilden. So könnte die Bedingung einer dynamischen Helix erfüllt sein. Als chirale Monomere kommen die in der Literatur bereits bekannten chiralen Methacrylate in Frage, die abhängig von der Absolutkonfiguration in der Seitenkette nach einer Weile in Lösung eine der beiden diastereomeren Helices ausbilden. Die Gangrichtung ist unabhängig davon, welche Helixkonfiguration zunächst vom Initiatorsystem vorgegeben wurde.^[66, 80] Eventuell bilden dann Copolymere wie **copoly-185** einhändig helikal-chirale Helices, deren Konformation nicht durch den sterischen Anspruch der Seitenketten sondern durch die zusätzlich ins Polymer eingebrachte chirale Information stabilisiert wird.

Gelänge es, als chirale Monomere innerhalb dieses Copolymers solche einzusetzen, deren Helizität durch Variation äußerer Parameter (T , $h\nu$, etc.) schaltbar ist, so wäre ein polymerer Katalysatorkomplex mit völlig neuartigen Eigenschaften zugänglich.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Schutzgas:

Als Schutzgas kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, welches durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und weiterhin durch Leiten über bzw. durch 4 Å Molsieb, Blaugel, konz. H_2SO_4 , P_2O_5 mit Indikator (Sicapent[®]) und KOH-Plättchen von Wasser befreit wurde.

Wasserfreie Lösungsmittel:

Et_2O , Toluol, Benzol und THF wurden von Natrium / Benzophenon, DCM von CaH_2 , PE von P_2O_5 und MeOH von Magnesium abdestilliert. Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde entweder mit Hilfe einer Kanüle für 30 min Argon durch das Lösungsmittel geleitet oder die „freeze-pump-thaw“-Technik angewandt: die Lösungsmittel wurden in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum im Drehschiebervakuum evakuiert und der Kolben verschlossen. Dann ließ man die Lösungsmittel langsam auftauen und wiederholte dieses Vorgehen noch dreimal.

Edukte und Reagenzien:

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Grüssing, etc.) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.^[81]

Kalium- und Natriumhydrid wurden vor Gebrauch durch dreimaliges Waschen mit Et_2O oder PE unter Schutzgas vom Mineralöl befreit und anschließend im Drehschiebervakuum getrocknet. Die so erhaltene Masse an Hydrid wurde über Differenzwägung des Kolbens bestimmt.

n-Butyllithium (*n*BuLi) wurde als etwa 2.5 M Lösung in *n*-Hexan verwendet.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:

In einen 10 ml Schlenkkolben wog man ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt ein, fügte eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzu, löste in 3 ml abs. Et₂O oder Toluol und kühlte die klare Lösung auf 0°C ab. Aus einer tarierten Spritze titrierte man mit der Lösung des metallorganischen Reagenz bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelte durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergab sich der Gehalt *T* der Lösung in [mmol/g].^[82]

$$T(\text{metallorg. Verb.})[\text{mmol/g}] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Dünnschichtchromatographie (DC):

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV₂₅₄ mit einer Schichtdicke von 0.25 mm bzw. 0.2 mm der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung erstellt und zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Anschließend wurde mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung oder mit einer 0.5%igen butanolischen Ninhydrin-Lösung der Firma Acros-Organics und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG 560 E entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

Flashchromatographie und Kieselgelfritten:

Für die Flashchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 - 40 µm) der Firma Merck verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EtOAc, Et₂O/PE = 1 : 1 und PE konditioniert.

Bei geringem Trennproblem wird die Substanz auf konditioniertes Kieselgel, das in einer Filterfritte vorgelegt wird, aufgetragen und mit Lösungsmittel in mehreren Fraktionen gespült.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 300, ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der 1D-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der

Software WinNuts-NMR der Firma Acorn NMR, die 2D-NMR-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software Topspin, Version 1.3 der Firma Bruker ausgewertet.

Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Wenn kein TMS zugesetzt war, wurden die NMR-Spektren am Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert:

CDCl_3 ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26$ ppm, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$ ppm),

CD_2Cl_2 ($\delta_{\text{CHDCl}_2} = 5.32$ ppm, $\delta_{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = 53.80$ ppm),

C_6D_6 ($\delta_{\text{C}_6\text{HD}_5} = 7.15$ ppm, $\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 128.00$ ppm),

DMSO-d_6 ($\delta_{(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50$ ppm, $\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52$ ppm).

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, m für Multipllett, dd für Doppeldublett, br. für breit usw. Pseudomultiplizitäten werden in Anführungszeichen gesetzt. Zur eindeutigen Zuordnung olefinischer Protonen wird H^c und H^t verwendet. Die Lage der ^{13}C -Signale wurde den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe der 2D-Spektren erreicht. Falls die Zuordnung der Signale nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben.

Schmelzpunkte (Schmp.):

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

Drehwerte:

Die Drehwerte wurden mit einem Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat aufgenommen. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Bei Betrachtung des Drehwertes von Polymerlösungen über einen längeren Zeitraum wurde der Wert in regelmäßigen Abständen abgelesen und die Lösung zwischen den Messungen wieder aus der Küvette entfernt.

Massenspektrometrie (MS):

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

Elementaranalysen (EA):

Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines C,H,N,S-Analyseapparates Perkin Elmer 240B (bis 11.2002) sowie eines Apparates Vario EL III der Firma Elementar (ab 12.2002) durchgeführt.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC):

Für die Hochleistungsflüssigchromatographie wurden HPLC-Pumpen der Firma Jasco (PU-980, Intelligent HPLC Pump), ein UV Detektor der Firma Jasco (UV-975, Intelligent UV-VIS Detector) und ein OR-Detektor der Fa. Jasco (OR-990, Chiral Detector) verwendet.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Die GPC-Messungen wurden mit den Pumpen und Detektoren der HPLC durchgeführt: Zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 10E3Å und 10E5Å der Firma MZ-Analysentechnik mit Ausschlussgrenzen 70 000 bzw. 4 000 000 im Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interne Referenz), Fluss: 0.1 ml/min (Druck: 10 bar); UV-Detektor: 254 nm für Polymere bzw. 220 nm für PMMA; Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm der Firma Jasco (Borwin: Version 1.50, Built 12)

Polymerisationsgrad (DP) und Polydispersität (PDI) der Polymethacrylate:

GPC-Untersuchung des PMMA, das durch Umesterung aus den jeweiligen Polymethacrylaten dargestellt worden war (Kalibrierung mit PMMA-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG).

Taktizitätsbestimmung der Polymethacrylate:

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des PMMA, das durch Umesterung aus den jeweiligen Polymethacrylaten dargestellt worden war (Integration der Methylen- bzw. Methylprotonen-Signale, *m*-Diade: zwei Dubletts bei ca. 1.55 und 2.15 ppm, *J* ≈ 15 Hz, *r*-Diade: Singulett bei ca. 1.8 ppm, *mm*-Triade (*isotaktische* Bereiche): Singulett bei ca. 1.2 ppm, *rm*- und *mr*-Triade (*ataktische* Bereiche): Singulett bei ca. 1.00 ppm, *rr*-Triade (*syndiotaktische* Bereiche): Singulett bei ca. 0.8 ppm).

Laborjournalnummern:

Die Laborjournalnummern HT-### sind den entsprechenden Versuchsbeschreibungen zugeordnet. Bei Reaktionssequenzen sind aufeinander folgende Laborjournalnummern angegeben (HT-###-###).

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer gangselektiven anionischen Polymerisation von Methacrylaten

Vorbereitung:

Die für die Polymerisation benötigten Glasgeräte – Polymerisationskolben (50 ml Zweihalskolben mit Kernolive, Magnetrührstäbchen, Zweiwegehahn mit Kern NS 14.5, Hülse NS 7 und Stopfen NS 7), Initiator Kolben (10 ml Spitzkolben mit Olive, Magnetrührstäbchen und Stopfen), zwei 50 ml Schlenkkolben mit Stopfen für absolutisiertes Toluol und Benzol, Minidestillationsapparatur (Destillationsapparatur mit fest angebrachtem 2 ml Kolben als Sumpf) mit Magnetrührstäbchen, Stopfen und 2 ml Kolben zur PMP-Destillation, 25 ml Schlenkkolben zum Verdünnen der *n*BuLi-Lösung, 10 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen zur Titerbestimmung – werden über Nacht bei 120°C im Trockenschrank erhitzt.

Alle Schliffe der Argon-Line werden vor Beginn der Arbeiten frisch gefettet.

Alle Glasgeräte werden nach dem Aufbau dreimal mit dem Bunsenbrenner gründlich ausgeheizt und jeweils dreimal mit Argon geflutet.

PMP **40** wird in der Destillationsapparatur für 2 h über CaH₂ im Vakuum refluxiert und anschließend abdestilliert.

Die 2.5 M *n*BuLi-Lösung wird mit Toluol (abs.) im Verhältnis 1 : 4 verdünnt und der Titer der Lösung bestimmt.

Polymerisation:

Im Polymerisationskolben wird das Monomer (bei Copolymerisationen eine Mischung der Monomere) in möglichst wenig Benzol (abs.) gelöst und im Drehschiebervakuum lyophilisiert. Anschließend wird in der angegebenen Menge Toluol (abs.) gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt.

Parallel dazu wird im Initiator Kolben 1 Äq. DPEDA **39** bzw. *N*-Me-DPEDA **86** in 1 ml Benzol (abs.) gelöst und ebenfalls lyophilisiert. Anschließend löst man das Amin in 1 - 5 ml Toluol (abs.) und kühlt auf 0°C. Zur Lösung gibt man exakt 1 Äq. *n*BuLi in Form der zuvor verdünnten Lösung, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach 1 min erwärmt man für 5 min auf Raumtemperatur und kühlt wieder auf 0°C. Zu dieser Mischung tropft man mit Hilfe einer Hamilton-Spritze exakt 1.2 Äq. PMP **40** zu und rührt für 10 min bei Raumtemperatur, wobei der Niederschlag verschwindet und sich eine klare, gelbgrüne Lösung bildet. Anschließend wird die Initiatorlösung auf -78°C gekühlt.

Zum Polymerisationsstart wird eine Doppelkanüle in den Initiator Kolben eingeführt und gut mit Argon gespült. Anschließend öffnet man den Hahn am Polymerisationskolben und führt die zweite Seite der Doppelkanüle in den Kolben ein. Durch vorsichtiges Druckreduzieren im Polymerisationskolben wird die Initiatorlösung in den Polymerisationskolben überführt. Man spült noch zweimal mit je 1 ml Toluol (abs.) den Initiator Kolben nach und rührt die Polymerisationsmischung bei -78°C für die angegebene Zeit. Eine intensive Gelb- bzw. Orangefärbung zeigt die Anwesenheit anionischer Kettenenden.

Aufarbeitung:

Nach Beendigung der Polymerisation wird diese durch Zugabe von 1.5 ml MeOH bei -78°C gestoppt und die Mischung rasch auf eiskaltes MeOH (ca. 100 ml pro mmol Monomer) gegossen und der entstehende Niederschlag rasch abzentrifugiert. Man wäscht den Rückstand zweimal mit eiskaltem MeOH und trocknet die MeOH-unlösliche Fraktion (MU) im Vakuum. Die MeOH-lösliche Fraktion (ML) wird NMR-spektroskopisch analysiert.

Zur Abtrennung kurzkettiger Anteile wird die MU in wenig DCM aufgenommen und auf eine eiskalte Mischung von Benzol / Hexan = 1 : 1 getropft. Der entstehende Niederschlag wird rasch abzentrifugiert und zweimal mit Benzol / Hexan = 1 : 1 gewaschen. Man erhält im Zentrifugat den in Benzol / Hexan löslichen Anteil (BHL), der kurzkettige Polymere enthält, und als Niederschlag den aus langkettigen Polymeren bestehenden in Benzol / Hexan unlöslichen Anteil (BHU).

Die Ausbeuten sind bei Polymerisationsversuchen auf die Summe der eingesetzten Massen der Monomere sowie des Initiators, bei Oligomerisierungen auf die Stoffmenge des Initiators bezogen.

Umesterung der Polymere zur Analytik:

In einem 10 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 60 mg des Polymers in 3 ml wasserfreier HCl in MeOH, die durch Einleiten trockenen HCl-Gases in MeOH (abs.) erhalten wird, für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen neutralisiert man die Mischung mit 1 M NaOH in MeOH und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 4 ml H_2O und 3 ml Et_2O werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 3 ml Et_2O extrahiert.

Man überführt die wässrige Phase in ein Zentrifugenglas, bringt die Lösung mit konz. HCl auf $\text{pH} = 2$ und zentrifugiert den entstehenden Niederschlag sofort ab. Nach zweimaligem Waschen mit H_2O nimmt man den Niederschlag in wenig THF auf, engt am Rotationsverdampfer ein und löst den Rückstand in 3 ml MeOH. Durch vorsichtiges Zutropfen einer

etherischen Diazomethanolösung titriert man, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist und die Lösung sich gelb färbt. Man rührt für 1 h bei Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die so erhaltenen ca. 20 mg PMMA **poly-52** werden zunächst ^1H -NMR-spektroskopisch zur Taktizitätsbestimmung untersucht und anschließend der GPC zur Bestimmung des DP und des PDI zugeführt.

Zur Analyse der Copolymerzusammensetzung werden die vereinigten organischen Phasen der Extraktion über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie ist eine Bestimmung des Einbauverhältnisses der beiden Monomere möglich.^[28]

7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Methanolyse eines Triarylmethylmethacrylats

In einem 10 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 40 mg des Monomers in 5 ml wasserfreier HCl in MeOH, die durch Einleiten trockenen HCl-Gases in MeOH (abs.) erhalten wird, für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen neutralisiert man die Mischung mit 1 M NaOH in MeOH und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 4 ml H_2O und 3 ml Et_2O werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 3 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Allylpalladium-Komplexen der Monomere

Das verwendete absolutierte DCM wird vor Beginn der Reaktion entgast, indem man mit Hilfe einer Kanüle für 30 min einen schwachen Argonstrom durch das Lösungsmittel leitet.

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 200 μmol (1 Äq.) bidentater Ligand und 36.6 mg (100 μmol , 0.5 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in 5 ml abs. und entgastem DCM unter DC-Kontrolle gerührt, bis alles Monomer verbraucht ist. Anschließend gibt man 50.6 mg (200 μmol , 1 Äq.) AgPF_6 zu, filtriert den entstehenden Niederschlag über einen Spritzenfilter ab und engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein.

Zum Umkristallisieren löst man einen Teil des Rückstandes in 2 ml abs. und entgastem DCM in einem Probengläschen, stellt dieses in eine mit wenig Et_2O (abs.) gefüllte Diffusionskammer, spült diese mit Argon und lagert sie bei 4°C .

7.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Palladium-katalysierten allylischen Substitution

Vorbemerkungen:

Das verwendete absolutierte DCM wird vor Beginn der Reaktion entgast, indem man mit Hilfe einer Kanüle für 30 min einen schwachen Argonstrom durch das Lösungsmittel leitet.

Die Berechnung der benötigten Polymermasse wird unter Vernachlässigung der Kopf- und Endgruppen durchgeführt. Bei Copolymeren wird das ermittelte Monomerverhältnis bei der Berechnung berücksichtigt.

Die Enantiomerenüberschüsse des entstandenen DPPM **12** werden durch ^1H -NMR-Spektroskopie unter Zusatz von 20 mol% $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ als Shift-Reagenz und die Absolutkonfiguration im Produkt **12** durch Vergleich der Verschiebungen der geshifteten Signale mit denen von enantiomerenreinem (*S*)-DPPM (*S*)-**12** bestimmt.^[23]

Durchführung:

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr legt man den Stickstoff-Liganden und die Palladiumquelle $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$ im Verhältnis $[\text{N}] / [\text{Pd}] = 2.4 : 1$ vor. Man bringt den Kolben auf die vorgegebene Temperatur, gibt 2 ml abs. und entgastes DCM zu und rührt die Lösung unter DC-Kontrolle bis zur vollständigen Komplexierung des Palladiums. Anschließend gibt man nacheinander 1 Äq. DPPA *rac*-**11**, 3 Äq. DMM, 3 Äq. BSA und eine Mikrospatelspitze KOAc zu. Die Reaktion wird bei konstanter Temperatur unter DC-Kontrolle ($\text{EtOAc/PE} = 1 : 5$, $\mathbf{R}_\text{F}(\mathbf{11}) = 0.42$, $\mathbf{R}_\text{F}(\mathbf{12}) = 0.25$) gerührt, bis entweder vollständiger Umsatz oder keine Veränderung mehr zu erkennen ist. Zur Aufarbeitung gibt man 5 ml Et_2O zu, um den polymeren Liganden auszufällen, filtriert über ca. 4 g Kieselgel, um ausgefallenes Palladium sowie den polymeren Liganden zu entfernen und spült mit Et_2O nach. Nach Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer reinigt man das Produkt flashchromatographisch (11 g Kieselgel, $\text{EtOAc/PE} = 1 : 9$, 200 ml).

Ansatz A zur Durchführung mit 25 mol% Pd:

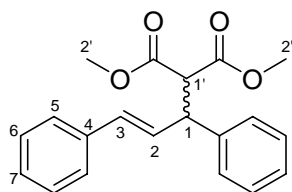
Zur Durchführung werden 8.0 mg (21.875 μmol , 0.125 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$, 52.5 μmol (0.3 Äq.) bidentater Ligand, 44.2 mg (175 μmol , 1 Äq.) DPPA *rac*-**11**, 69.4 mg (525 μmol , 3 Äq.) DMM, 106.8 mg (525 μmol , 3 Äq.) BSA und eine Mikrospatelspitze KOAc in 3 ml abs. und entgastem DCM verwendet.

Ansatz B zur Durchführung mit 10 mol% Pd:

Zur Durchführung werden 3.2 mg (8.75 μ mol, 0.05 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 21 μ mol (0.12 Äq.) bidentater Ligand, 44.2 mg (175 μ mol, 1 Äq.) DPPA *rac*-**11**, 69.4 mg (525 μ mol, 3 Äq.) DMM, 106.8 mg (525 μ mol, 3 Äq.) BSA und eine Mikrospatelspitze KOAc in 3 ml abs. und entgastem DCM verwendet.

Ansatz C zur Durchführung mit 5 mol% Pd:

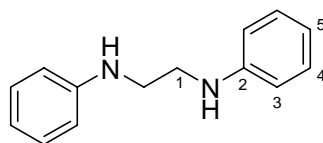
Zur Durchführung werden 3.2 mg (8.75 μ mol, 0.025 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 21 μ mol (0.06 Äq.) bidentater Ligand, 88.3 mg (350 μ mol, 1 Äq.) DPPA *rac*-**11**, 138.7 mg (1.05 mmol, 3 Äq.) DMM, 213.6 mg (1.05 mmol, 3 Äq.) BSA und eine Mikrospatelspitze KOAc in 3 ml abs. und entgastem DCM verwendet.

DPPM **12**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.515 (s, 2'-H₃), 3.701 (s, 2''-H₃), 3.956 (d, 1'-H), 4.269 (dd, 1-H), 6.325 (dd, 2-H), 6.482 (br. d, 3-H), 7.16 – 7.35 (m, 5-H₄, 6-H₄, 7-H₂) ppm.
 $J_{1,1'} = 10.9$, $J_{1,2} = 8.4$, $J_{2,3} = 15.8$ Hz.

7.3 Herstellung der Ausgangsverbindungen und Hilfsstoffe

7.3.1 Herstellung von *N,N'*-Diphenylethylendiamin (DPEDA) **39**

DPEDA **39**

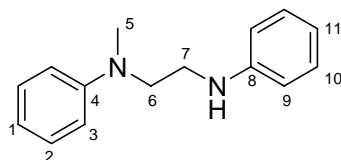
Nach einer Literaturvorschrift^[85] werden in einem 250 ml Kolben 20 g (215 mmol, 4 Äq.) Anilin und 10 g (53.2 mmol, 1 Äq.) 1,2-Dibromethan für 30 min auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mehrfach aus EtOH/H₂O umkristallisiert, bis schließlich 4.370 g (39%) Produkt **39** als farbloser voluminöser Feststoff isoliert werden können. [HT-073]

$R_F = 0.24$ (Et₂O/PE = 1 : 5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.373 (s, 1-H₄), 3.753 (br. s, (NH)₂), 6.60 – 6.67 (m, 3-H₄), 6.731 (tt, 5-H₂), 7.14 – 7.23 (m, 4-H₄) ppm.

$J_{3,5} = 1.1$, $J_{4,5} = 7.3$ Hz.

7.3.2 Herstellung von *N*-Methyl-*N,N'*-diphenylethylendiamin (*N*-Me-DPEDA) **86**



N-Me-DPEDA **86**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben werden 3.18 g (15.0 mmol, 1 Äq.) DPEDA **39** in 45 ml THF (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 4.26 g (15.0 mmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 3.518$ mmol/g) langsam zugetropft. Nach Rühren für 1 h bei -78°C wird auf 0°C erwärmt und für 30 min gerührt. Anschließend werden 2.34 g (16.5 mmol, 1.1 Äq.) Methyljodid, gelöst in 5 ml THF (abs.), zugetropft und für 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf 100 ml 4%ige NaHCO₃-Lösung mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer wird das Produkt flashchromatographisch (EtOAc/PE = 1 : 7) isoliert. Man erhält 1.72 g (51%) Produkt **86** als farbloses Öl. [HT-087]

$R_F = 0.43$ (Et₂O/PE = 2 : 1).

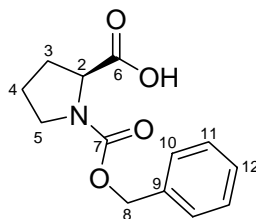
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.930 (s, 5-H₃), 3.32 – 3.37 (m, 7-H₂), 3.51 – 3.55 (m, 6-H₂), 3.78 (br. s, NH), 6.59 – 6.62 (m, 9-H₂), 7.707 (tt, 11-H), 6.733 (tt, 1-H), 6.76 – 6.79 (m, 3-H₂), 7.15 – 7.19 (m, 10-H₂), 7.21 – 7.25 (m, 2-H₂) ppm.

$J_{1,2} = 7.3$, $J_{1,3} = 1.0$, $J_{9,11} = 1.1$, $J_{10,11} = 7.4$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 38.56 (C-5), 41.49 (C-7), 52.38 (C-6), 112.97 (C-3), 113.12 (C-9), 117.19 (C-1), 117.76 (C-11), 129.42, 129.45 (C-2, C-10), 148.14 (C-8), 149.91 (C-4) ppm.

7.3.3 (2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin [(+)-PMP]

7.3.3.1 Herstellung von *N*-Z-(2S)-Prolin **186**



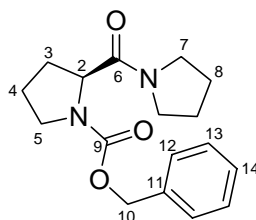
N-Z-(2S)-Prolin **186**

Nach einer Literaturvorschrift^[83] werden 11.51 g (100 mmol, 1 Äq.) L-Prolin in 200 ml 1 M NaOH gelöst und auf 0°C gekühlt. Zur Lösung werden 14.1 ml (100 mmol, 1 Äq.) Z-Chlorid getropft und die entstehende zweiphasige Mischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden 100 ml konz. HCl zugegeben und mit dreimal je 150 ml EtOAc extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 100 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 25.0 g (quant.) Produkt **186** als farbloses Öl. [HT-233]

$R_F = 0.45$ (EtOAc/PE = 2 : 1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.82 – 2.36 (m, 3-H₂, 4-H₂), 3.40 – 3.69 (m, 5-H₂), 4.33 – 4.48 (m, 2-H), 5.08 – 5.26 (m, 8-H₂), 7.21 – 7.41 (m, 10-H₂, 11-H₂, 12-H), 9.911 (br. s, OH) ppm.

7.3.3.2 Herstellung von *N*-Z-(2S)-Prolinpyrrolidinamid **187**



N-Z-(2S)-Prolinpyrrolidinamid **187**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[84] werden in einem 250 ml Kolben 22.74 g (110.3 mmol, 1.1 Äq.) DCC unter Eiskühlung in 55 ml DCM gelöst. Zur Lösung wird eine Lösung aus 1.23 g (10.03 mmol, 0.1 Äq.) DMAP und 25 g (100.3 mmol, 1 Äq.) *N*-Z-(2S)-Prolin **186** in 40 ml DCM getropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach 30 min wird eine Lösung von 12.6 ml (150.4 mmol, 1.5 Äq.) Pyrrolidin in 40 ml DCM zugetropft und unter DC-Kontrolle gerührt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet, und der

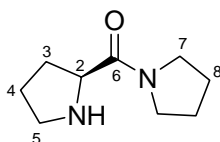
entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird mit je 200 ml 4%iger NaHCO₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Rohprodukt (27.9 g) wird aus EtOAc umkristallisiert. Man erhält 16.59 g (55%, Lit.:^[84] 63%) Produkt **187** als farblose Kristalle. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[84] [HT-234]

$R_F = 0.65$ (EtOAc/PE = 2 : 1).

Schmp.: 129 – 133°C (Lit.:^[84] 130 – 132°C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.50 - 2.26$ (m, 3-H₂, 4-H₂, 8-H₄), 3.22 – 3.84 (m, 5-H₂, 7-H₄), 4.38 – 4.56 (m, 2-H), 4.96 – 5.23 (m, 10-H₂), 7.25 – 7.39 (m, 12-H₂, 13-H₂, 14-H) ppm.

7.3.3.3 Herstellung von (2S)-Prolinpyrrolidinamid **188**



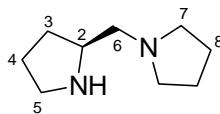
(2S)-Prolinpyrrolidinamid **188**

In Anlehnung an die Literatur^[84] werden in einem mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben 14.71 g (48.66 mmol, 1 Äq.) *N*-Z-(2S)-Prolinpyrrolidinamid **187** in 100 ml MeOH gelöst und mit 920 mg Pd/C (10%ig) versetzt. Unter starkem Rühren wird der Gasraum mit Wasserstoff der Qualität 3.0 gespült und die Mischung unter DC-Kontrolle gerührt. Nach 16 h wird über Celite filtriert und die Lösung eingeeengt. Man erhält 8.37 g (quant.) **188** als farbloses Öl, das weiter eingesetzt wird. [HT-236]

$R_F = 0.06$ (EtOAc/PE = 2 : 1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.59 - 2.20$ (m, 3-H₂, 4-H₂, 8-H₄), 2.76 – 2.89, 3.13 – 3.24, 3.35 – 3.60, 3.72 – 3.81 (m, 2-H, 5-H₂, 7-H₄, NH) ppm.

7.3.3.4 Herstellung von (2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin [(+)-PMP] (+)-40



(2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (+)-40

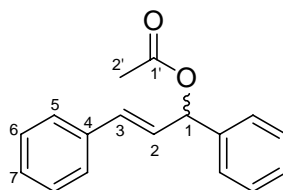
In Anlehnung an die Literatur^[84] werden in einem mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 30 ml THF (abs.) vorgelegt, 6.42 g (169.2 mmol, 3.4 Äq.) LiAlH_4 langsam zugegeben und mit 30 ml THF (abs.) nachgespült. Anschließend wird unter Eiskühlung und Kontrolle mittels Blasenähler eine Lösung von 8.37 g (49.77 mmol, 1 Äq.) (2S)-Prolinpyrrolidinamid **188** in 50 ml THF (abs.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter DC-Kontrolle zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 h ist die Reaktion vollständig und man gibt unter Eiskühlung zunächst 35 ml einer 1/1-Mischung aus THF und Wasser, anschließend 17.5 ml einer 15%igen KOH-Lösung zu. Nach Erhitzen für 1 h zum Rückfluss ist die graue Farbe vollständig verschwunden, und der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit 400 ml Et_2O nachgewaschen, das Filtrat mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Fraktionierende Vakuumdestillation bei 22 mbar liefert 6.95 g (91%, Lit.:^[84] 69%) Produkt (+)-40 als farbloses Öl. [HT-237]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.27 – 1.41, 1.64 – 1.96 (m, 3- H_2 , 4- H_2 , 8- H_4), 2.135 (br. s, NH), 2.30 – 2.39, 2.44 – 2.62 (m, 6- H_2 , 7- H_4), 2.80 – 2.90, 2.94 – 3.02, 3.16 – 3.27 (m, 2-H, 5- H_2) ppm.

7.3.4 Herstellung einer Lösung von Diazomethan in Et_2O

Die Herstellung einer etherischen Lösung von Diazomethan geschieht in einer speziellen Destillationsapparatur (Aldrich #Z10,025-0). Im Sumpf werden 1.25 g (22.8 mmol) KOH in 6.25 ml EtOH und 2 ml Wasser gelöst und auf ca. 60°C erwärmt. Die Schliffe der Apparatur werden während der Destillation ständig mit Et_2O befeuchtet und die Vorlage in einem Eisbad gekühlt. Zum Sumpf wird eine Lösung von 5.38 g (25.1 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluonsulfonamid (Diazald[®]) in 50 ml Et_2O langsam zugetropft, wobei kontinuierlich ein hellgelbes Destillat übergeht. Die Apparatur wird mehrfach mit Et_2O nachgespült, bis das Destillat farblos bleibt. Die Apparatur wird zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan mit Essigsäure nachgespült, die etherische Lösung von Diazomethan wird bei -20°C in einer Plastikflasche gelagert. [HT-281]

7.3.5 Herstellung von 1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat (DPPA) *rac*-11

DPPA *rac*-11

Nach einer Literaturvorschrift^[86] werden in einem mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben 4.51 g (21.47 mmol, 1 Äq.) 1,3-Diphenylprop-2-en-1-ol und 6 ml (42.94 mmol, 2 Äq.) NEt₃ in 50 ml DCM (abs.) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zur Lösung werden 4.06 ml (42.94 mmol, 2 Äq.) Essigsäureanhydrid zugetropft und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 46 h gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man zunächst auf 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung, wäscht die organische Phase nacheinander mit je 50 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 4.92 g (91%, Lit.:^[86] 90%) Produkt *rac*-11 als gelbes Öl. [HT-157]

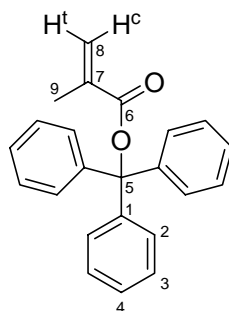
$R_F = 0.42$ (EtOAc/PE = 1 : 5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.131 (s, 2'-H₃), 6.343 (dd, 2-H), 6.444 (br. d, 1-H), 6.632 (br. d, 3-H), 7.20 – 7.44 (m, 5-H₄, 6-H₄, 7-H₂) ppm.

$J_{1,2} = 7.1$, $J_{2,3} = 15.7$ Hz.

7.3.6 Triphenylmethylemethacrylat

7.3.6.1 Herstellung von Triphenylmethylemethacrylat (TrMA) 23



TrMA 23

In Anlehnung an die Literatur^[87] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Trockenrohr 13.94 g (50 mmol, 1 Äq.) Triphenylmethylchlorid und 4.74 g (55 mmol, 1.1 Äq.) Methacrylsäure **82** in 250 ml DCM (abs.) vorgelegt, wobei

eine tief gelbe Lösung entsteht. Zur Lösung werden 14 ml (100 mmol, 2 Äq.) Et_3N zugegeben, wobei sich die Lösung entfärbt. Nach Rühren für 2 h bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 1 l NaHCO_3 -Lösung (1 g/l) gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 400 ml Et_2O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit je 400 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung trocknet man diese über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Durch Umkristallisieren aus Et_2O erhält man 12.98 g (79%, Lit.:^[87] 70%) TrMA **23** als farblosen, kristallinen Feststoff. [HT-225]

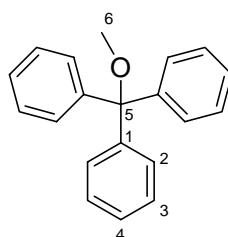
$R_F = 0.38$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 5$).

Schmp.: 102.4°C (Lit.:^[87] 102 – 103°C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.992$ (dd, 9- H_3), 5.617 („qui“, 8- H^{f}), 6.242 (dq, 8- H^{c}), 7.21 – 7.42 (m, 2- H_6 , 3- H_6 , 4- H_3) ppm.

$J_{8^{\text{f}},8^{\text{c}}} = 1.5$, $J_{8^{\text{f}},9} = 1.5$, $J_{8^{\text{c}},9} = 1$ Hz.

7.3.6.2 Herstellung von Triphenylmethylether (TrOMe) **189**



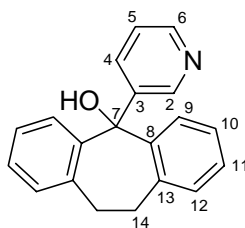
TrOMe **189**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 100 mg (0.305 mmol) TrMA **23** verwendet. Man erhält 53 mg **189** als Rohprodukt. [HT-273]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.058$ (s, 6- H_3), 7.18 – 7.34 (m, 1- H_6 , 4- H_3), 7.40 – 7.48 (m, 3- H_6) ppm.

7.4 3-Pyridyldibenzosuberolymethacrylat

7.4.1 Herstellung von 3-Pyridyldibenzosuberol (3PyDBSOH) **35**



3PyDBSOH **35**

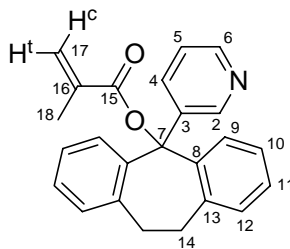
Nach einer Literaturvorschrift^[27] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter 16.85 g (60 mmol, 1.2 Äq.) *n*BuLi in 100 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 9.09 g (57.5 mmol, 1.15 Äq.) 3-Brompyridin, gelöst in 10 ml Et₂O (abs.), getropft, wobei sich die Mischung gelb färbt. Nach 1 h werden 10.41 g (50 mmol, 1 Äq.) Dibenzosuberol **97**, gelöst in 30 ml Et₂O (abs.), innerhalb von 30 min zugetropft und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h wird auf 300 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 100 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 100 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer wird der orange Rückstand aus 200 ml einer Mischung von B/H = 9 : 1 umkristallisiert. Man erhält 13.38 g (93%, Lit.:^[27] 87.5%) Produkt **35** als leicht orangen Feststoff. [HT-069]

R_F = 0.09 (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 163.3 – 165.0°C (Lit.:^[27] 151.2 – 151.9°C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.66 – 2.90 (m, 14-H₄), 3.814 (br. s, OH), 7.04 – 7.13 (m, 5-H, 12-H₂), 7.20 – 7.34 (m, 4-H, 10-H₂, 11-H₂), 8.01 – 8.08 (m, 2-H, 9-H₂), 8.38 – 8.35 (m, 6-H) ppm.

7.4.2 Herstellung von 3-Pyridyldibenzosuberylmethacrylat (3PyDBSMA) **36**

3PyDBSMA **36**

Nach einer Literaturvorschrift^[27] werden in einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetührstäbchen und Septum 1.33 g (33.2 mmol, 2 Äq.) Kaliumhydrid in 15 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 4.78 g (16.6 mmol, 1 Äq.) 3PyDBSOH **35** in 43 ml THF (abs.) hinzutropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die Mischung noch 2 h und kühlt dann auf -20°C. Anschließend werden 2.4 ml (24.9 mmol, 1.5 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** rasch zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird auf 150 ml Eiswasser mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 70 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, nach Zugabe von 5 ml Toluol am Rotationsverdampfer nicht ganz zur Trockne eingengt und flashchromatographisch (115 g Kieselgel, Et₂O/PE = 1 : 2, 900 ml; 1 : 1, 1000 ml) getrennt. Man erhält 3.24 g (55%, Lit.:^[27] 49%) Produkt **36** als farblosen Feststoff. [HT-070]

R_F = 0.18 (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 129.3 – 130.0°C (Lit.:^[27] 113.8 – 114.8°C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.981 (dd, 18-H₃), 3.10 – 3.23 (m, 14-H₄), 5.652 („qui“, 17-Hⁱ), 6.27 (dq, 17-H^c), 7.09 – 7.15 (m, 5-H, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂), 7.35 – 7.39 (m, 9-H₂), 7.583 (ddd, 4-H), 8.396 (dd, 6-H), 8.674 (dd, 2-H) ppm.

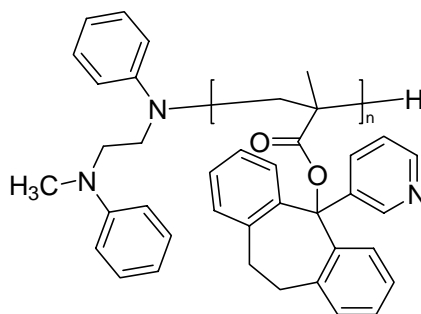
$J_{2,4} = 2.5$, $J_{2,5} = 0.8$, $J_{4,5} = 8.1$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{17^i,17^c} = 1.5$, $J_{17^i,18} = 1.5$, $J_{17^c,18} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.59 (18-C), 35.64 (14-C), 87.90 (7-C), 122.95 (5-C), 125.99 (17-C), 126.74 (10-C), 127.75 (11-C), 128.72 (9-C), 130.38 (12-C), 134.26 (4-

C), 137.34 (16-C), 140.46 (8-C), 141.06 (13-C), 143.48 (3-C), 148.01 (2-C), 148.21 (6-C), 164.94 (15-C) ppm.

7.4.3 Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche

7.4.3.1 Herstellung von *N*-Me-Poly-(3PyDBSMA) poly-87



N-Me-Poly-(3PyDBSMA) **poly-87**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 88 mg (390 μmol , 1 Äq.) *N*-Me-DPEDA **86**, 164.2 mg (390 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.358 \text{ mmol/g}$), 75.7 μl (460 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 2.06 g (5.81 mmol, 15.0 Äq.) 3PyDBSMA **36** in 30 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 17 h Reaktionszeit erhält man 1.03 g ML, 1.26 g (59%) BHL und 775 mg (36%) BHU mit **poly-87** als farblosen Feststoff. [HT-111]

Die Umesterung von 60 mg BHL-Polymer liefert 10 mg PMMA **poly-52**. [HT-116]

Taktizität: 99% *mm*.

GPC: DP = 25, PDI = 1.04.

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 32 mg PMMA **poly-52**. [HT-117]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 29, PDI = 1.03.

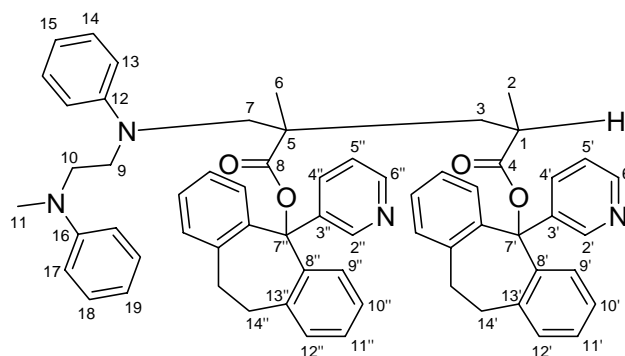
Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$): $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +413$

$[\alpha]_{578}^{25} = +433$

$[\alpha]_{546}^{25} = +497$

$[\alpha]_{436}^{25} = +904$

$[\alpha]_{365}^{25} = +1564$

7.4.3.2 Oligomerisierungsversuch $[M]/[I] = 2 : 1$ mit *N*-Me-DPEDA **86***N*-Me-DPEDA-di-(3PyDBSMA) **88**

Zur Oligomerisierung nach AAV 7.2.1 werden 230 mg (1.02 mmol, 1 Äq.) *N*-Me-DPEDA **86**, 433.7 mg (1.02 mmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.345$ mmol/g), 199 μ l (1.22 mmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 722.6 mg (2.03 mmol, 2 Äq.) 3PyDBSMA **36** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit werden 0.3 ml MeOH zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 50 ml EtOAc wird zweimal mit je 50 ml ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit 50 ml EtOAc werden die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Auftrennung des Oligomerengemisches geschieht flashchromatographisch (47 g Kieselgel, EtOAc/PE = 1 : 5, 100 ml; EtOAc/PE/DMEA = 1 : 1 : 0.02, 600 ml). Man erhält 438 mg (46%) eines der beiden möglichen Diastereomere von **88** als farblosen Schaum. [HT-HM-07]

$R_F = 0.17$ (EtOAc/PE = 1 : 2).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 0.918$ (d, 2- H_3), 1.096 (s, 6- H_3), 1.336 (dd, 3- H), 2.089 (dd, 3- H'), 2.246 („qui“d, 1- H), 2.546 (s, 11- H_3), 2.70 – 2.78 (m, 9- H), 2.96 – 3.04 (m, 9- H'), 2.99 – 3.06 (m, 10- H_2), 2.99 – 3.33 (m, 14'- H_4 , 14''- H_4), 3.131 (d, 7- H), 3.284 (d, 7- H'), 6.435 (d, 17- H_2), 6.545 (t, 19- H), 6.592 (t, 15- H), 6.607 (d, 13- H), 6.80 – 7.18 (m, Ar- H_{13}), 7.485 (d, „t“, 4''- H), 7.528 (d, „t“, 4'- H), 8.265 (dd, 6'- H), 8.280 (dd, 6''- H), 8.486 (d, 2''- H), 8.523 (d, 2'- H) ppm.

$J_{1,2} = 7.7$, $J_{1,3} = 3.8$, $J_{1,3'} = 7.4$, $J_{3,3'} = 14.5$, $J_{7,7'} = 14.5$, $J_{13,14} = 8.8$, $J_{14,15} = 7.5$, $J_{17,18} = 8.3$, $J_{18,19} = 7.2$, $J_{2',4'} = 1.8$, $J_{4',5'} = 8.0$, $J_{4',6'} = 1.2$, $J_{5',6'} = 4.8$, $J_{2'',4''} = 1.8$, $J_{4'',5''} = 8.0$, $J_{4'',6''} = 1.2$, $J_{5'',6''} = 4.8$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 19.69 (C-2), 21.01 (C-6), 35.95, 36.39 (C-14', C-14''), 36.45 (C-1), 38.17 (C-11), 41.14 (C-3), 47.90 (C-9), 48.51 (C-10), 49.44 (C-5), 55.76 (C-7), 87.71 (C-7''), 88.29 (C-7'), 112.11 (C-17), 113.93 (C-13), 116.14 (C-19), 117.01 (C-15), 123.04 (C-5''), 123.33 (C-5'), 133.19 (C-4'), 133.67 (C-4''), 143.92 (C-3''), 144.89 (C-3'), 147.25 (C-2'), 147.91 (C-2''), 148.17 (C-6'), 148.34 (C-6''), 149.15 (C-12), 149.43 (C-16), 173.63 (C-4), 173.84 (C-8) ppm. (Auf die Zuordnung weiterer aromatischer Kohlenstoffsignale wurde wegen zu starker Überlagerung verzichtet.)

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -26.2$$

$$[\alpha]_{578}^{25} = -27.5$$

$$[\alpha]_{546}^{25} = -32.0$$

$$[\alpha]_{436}^{25} = -64.0$$

$$[\alpha]_{365}^{25} = -140.8$$

7.4.4 Versuche zur Kettenverlängerung

7.4.4.1 Deprotonierung mit Li-HMDS/(+)-PMP und Zugabe von 3PyDBSMA

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben werden 200 mg (213 μmol , 1 Äq.) Dimer **88** aus 5 ml Benzol (abs.) lyophilisiert, anschließend in 10 ml Toluol (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Parallel dazu werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 44.4 μl (213 μmol , 1 Äq.) HMDS in 6 ml Toluol (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 92 mg (213 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 2.315$ mmol/g) getropft und die Mischung kurz auf 0°C erwärmt. Nach erneutem Kühlen auf -78°C werden 41.7 μl (256 μmol , 1.2 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes (+)-PMP (+)-**40** zugegeben. Nach 10 min Rühren wird die Lösung zur Lösung des Dimers überführt wobei die Lösung farblos bleibt. Die Mischung wird kurz auf Raumtemperatur gebracht, wieder auf -78°C gekühlt und für 30 min gerührt. Anschließend wird eine auf -78°C gekühlte Lösung von 75.8 mg (213 μmol , 1 Äq.) 3PyDBSMA **36**, das zuvor aus 2 ml Benzol (abs.) lyophilisiert wurde, in 5 ml Toluol (abs.) zur Reaktion überführt. Man rührt bei dieser Temperatur für 16 h, gibt 0.3 ml MeOD zu und verdünnt die Reaktionslösung mit 50 ml EtOAc. Nach zweimaligem Waschen mit je 50 ml 4%iger NaHCO_3 -Lösung, Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 50 ml EtOAc, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl -Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch (20 g Kieselgel,

EtOAc/PE/DMEA = 1 : 1 : 0.02, 200 ml) getrennt. Man erhält 67 mg (90%) 3PyDBSMA **36** und 190 mg (95%) Dimer **88** zurück. [HT-HM-08]

7.4.4.2 Deprotonierung mit Li-HMDS und Zugabe von (+)-PMP und 3PyDBSMA

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben werden 40 mg (42 μ mol, 1 Äq.) Dimer **88** aus 5 ml Benzol (abs.) lyophilisiert, anschließend in 3 ml Toluol (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Parallel dazu werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 10.9 μ l (51 μ mol, 1.2 Äq.) HMDS in 2 ml Toluol (abs.) gelöst und auf 0°C gekühlt. Zur Lösung werden 21.4 mg (49 μ mol, 1.15 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.298$ mmol/g) getropft, für 10 min gerührt und auf -78°C gekühlt. Die Base wird mit Hilfe einer Doppelkanüle zur Dimerlösung überführt und für 1 h bei -78°C gerührt, wobei die Lösung farblos bleibt. Anschließend werden nacheinander 9.1 μ l (55 μ mol, 1.3 Äq.) frisch von CaH₂ abdestilliertes (+)-PMP (+)-**40** und eine auf -78°C gekühlte Lösung von 15.2 mg (42 μ mol, 1 Äq.) 3PyDBSMA **36**, das zuvor aus 2 ml Benzol (abs.) lyophilisiert wurde, in 5 ml Toluol (abs.) zur Reaktion überführt. Man rührt bei dieser Temperatur für 5 h, gibt 0.3 ml MeOD zu und verdünnt die Reaktionslösung mit 50 ml EtOAc. Nach zweimaligem Waschen mit je 50 ml ges. NH₄Cl-Lösung, Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 50 ml EtOAc, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung und Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch getrennt. Man erhält 3 mg (20%) 3PyDBSMA **36** und 6 mg (15%) Dimer **88** zurück. Weitere Fraktionen konnten nicht isoliert werden. [HT-086]

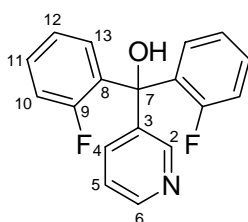
7.4.4.3 Deprotonierung mit LDA und Zugabe von (+)-PMP und 3PyDBSMA

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben werden 130 mg (140 μ mol, 1 Äq.) Dimer **88** aus 5 ml Benzol (abs.) lyophilisiert, anschließend in 5 ml Toluol (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Parallel dazu werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 35.3 μ l (252 μ mol, 1.8 Äq.) Diisopropylamin in 3 ml Toluol (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 88.2 μ l (209 μ mol, 1.5 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.367$ mmol/ml) getropft, für 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf -78°C gekühlt. Die Base wird mit Hilfe einer Doppelkanüle zur Dimerlösung überführt und für 10 min bei -78°C gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Zugabe von 34.1 μ l (209 μ mol, 1.5 Äq.) frisch von CaH₂ abdestilliertem (+)-PMP (+)-**40** wird für 10 min gerührt und anschließend eine auf -78°C gekühlte Lösung von 56.9 mg

(160 μmol , 1.1 Äq.) 3PyDBSMA **36**, das zuvor aus 2 ml Benzol (abs.) lyophilisiert wurde, in 3 ml Toluol (abs.) zur Reaktion überführt. Man rührt bei dieser Temperatur für 1 h, gibt 0.3 ml MeOD zu und verdünnt die Reaktionslösung mit 50 ml EtOAc. Nach zweimaligem Waschen mit je 50 ml ges. NH_4Cl -Lösung, Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 50 ml EtOAc, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl -Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch (21 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 4$) getrennt. Man erhält 92 mg (71%) Dimer **88** sowie wenig Monomer **36** zurück. Weitere Fraktionen konnten nicht isoliert werden. [HT-082]

7.5 Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethacrylat

7.5.1 Herstellung von Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethanol (B2F3PyMeOH) **76**



B2F3PyMeOH **76**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben werden 4.1 g (10.25 mmol, 2.05 Äq.) 2-Bromfluorbenzol **77** in 30 ml Et_2O (abs.) vorgelegt und auf -100°C gekühlt. Zur Lösung werden 4.2 ml (10.5 mmol, 2.1 Äq.) $n\text{BuLi}$ getropft und für 1 h gerührt. Zur farblosen Lösung werden 0.751 g (5 mmol, 1 Äq.) Nicotinsäureethylester **79** getropft und 1 h bei -100°C gerührt, anschließend innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl -Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen am Rotationsverdampfer wird das Produkt flashchromatographisch (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 2$, 1200 ml; $2 : 1$, 1200 ml) gereinigt. Man erhält 526 mg (35%) Produkt **76** als braunen Feststoff. [HT-431]

$R_F = 0.19$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$).

Schmp.: $156.8 - 158.2^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 300 K): δ = 6.797 (br. s, OH), 7.126 (ddd, 10- H_2), 7.202 (ddd, 12- H_2), 7.341 (dd, 5-H), 7.360 (m, 13- H_2), 7.396 (dddd, 11- H_2), 7.657 (m, 4-H), 8.446 (dd, 6-H), 8.500 (br. d, 2-H) ppm.

$J_{2,4} = 2.4$, $J_{4,5} = 7.9$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{5,6} = 4.7$, $J_{10,11} = 8.1$, $J_{10,12} = 1.0$, $J_{10,\text{F}} = 11.8$, $J_{11,12} = 7.5$, $J_{11,13} = 1.8$, $J_{11,\text{F}} = 4.8$, $J_{12,13} = 7.8$ Hz.

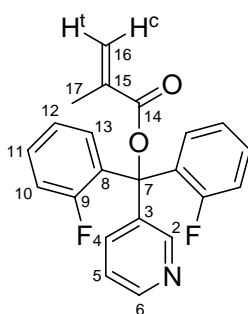
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO, 300 K): δ = 75.72 (C-7), 116.04 (d, C-10), 122.67 (C-5), 124.00 (C-12), 128.59 (C-13), 129.95 (d, C-11), 132.11 (d, C-8), 134.18 (C-4), 140.72 (C-3), 147.82 (C-6), 148.01 (C-2), 159.49 (d, C-9) ppm.

$J_{8,\text{F}} = 10.3$, $J_{9,\text{F}} = 247.8$, $J_{10,\text{F}} = 21.8$, $J_{11,\text{F}} = 8.0$ Hz.

ESI-MS (CHCl_3 , CH_3OH): m/z (%): 319.9 (9, $[\text{M}+\text{Na}-\text{H}]^+$), 298.0 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 297.0965
gef.: 297.09548 \pm 0.002

7.5.2 Herstellung von Bis-(2-fluorophenyl)-3-pyridylmethacrylat (B2F3PyMA) 70



B2F3PyMA 70

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 329 mg (8.20 mmol, 3.0 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 812 mg (2.73 mmol, 1 Äq.) B2F3PyMeOH **76** in 25 ml THF (abs.) hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die grün-braune Lösung noch 2 h und kühlt dann auf -20°C . Anschließend werden 213 mg (6.83 mmol, 2.5 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** in 5 ml THF (abs.) rasch zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird auf 50 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und flashchromato-

graphisch (47 g Kieselgel, Et₂O/PE = 2 : 1, 1000 ml) getrennt. Man erhält 797 mg (80%) Produkt als Öl, das nach einiger Zeit farblose Kristalle bildet. [HT-083]

R_F = 0.26 (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 102.4 - 104.1°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.961 (dd, 17-H₃), 5.580 („qui“, 16-H^t), 6.227 (dq, 16-H^c), 6.990 (ddd, 10-H₂), 7.146 (ddd, 12-H₂), 7.228 (ddd, 5-H), 7.314 (dddd, 11-H₂), 7.382 (dddd, 13-H₂), 7.707 (dddt, 4-H), 8.508 (dd, 6-H), 8.656 (m, 2-H) ppm.

$J_{2,4} = 2.7$, $J_{2,5} = 0.8$, $J_{4,5} = 8.2$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{4,F} = 1.3$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.2$, $J_{10,12} = 1.3$, $J_{10,F} = 11.8$, $J_{11,12} = 7.4$, $J_{11,13} = 1.8$, $J_{11,F} = 4.9$, $J_{12,13} = 7.9$, $J_{13,F} = 7.9$, $J_{13,F'} = 1.8$, $J_{16^t,16^c} = 1.5$, $J_{16^t,17} = 1.5$, $J_{16^c,17} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.46 (C-17), 84.81 (C-7), 116.69 (d, C-10), 122.68 (C-5), 123.85 (d, C-12), 126.73 (C-16), 127.64 (d, C-8), 129.57 (br., C-13), 130.54 (d, C-11), 135.18 (br., C-4), 136.65 (C-15), 137.40 (C-3), 148.65 (C-6), 149.09 (C-2), 159.71 (d, C-9), 165.35 (C-14) ppm.

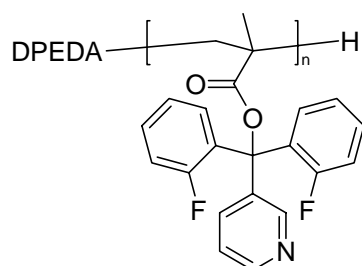
$J_{8,F} = 9.9$, $J_{9,F} = 250.8$, $J_{10,F} = 22.7$, $J_{11,F} = 8.8$, $J_{12,F} = 3.3$ Hz.

C₂₂H₁₇F₂NO₂ (365.37) ber.: C 72.32 H 4.69 N 3.83

gef.: C 72.35 H 4.81 N 3.81

7.5.3 Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche

7.5.3.1 Homopolymerisation unter Standardbedingungen

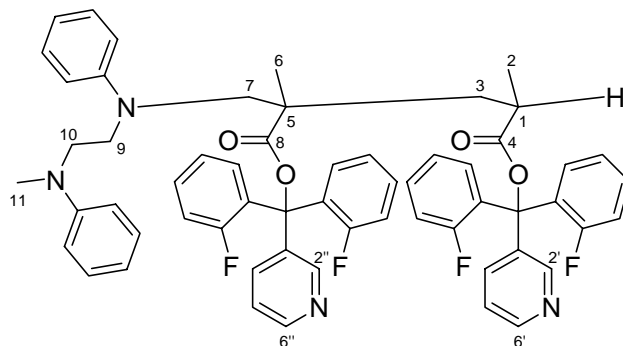


Poly-(B2F3PyMA) **poly-70**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 12.7 mg (60 μmol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 26.1 mg (60 μmol, 1 Äq.) *n*BuLi (*T* = 2.30 mmol/g), 11.7 μl (72 μmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 328.8 mg (0.9 mmol, 15 Äq.) B2F3PyMA **70** in 8 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 48 h

Reaktionszeit erhält man 325 mg ML, bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **70** (quant.). [HT-084]

7.5.3.2 Oligomerisierungsversuch $[M]/[I] = 2 : 1$ mit *N*-Me-DPEDA **86**



N-Me-DPEDA-di-(B2F3PyMA) **91**

Zur Oligomerisierung nach AAV 7.2.1 werden 214 mg (0.94 mmol, 1 Äq.) *N*-Me-DPEDA **86**, 384.2 mg (0.94 mmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.451$ mmol/g), 184 μ l (1.13 mmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 688 mg (1.88 mmol, 2 Äq.) B2F3PyMA **70** in 19 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wird 1 ml MeOH zugegeben und auf 100 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 50 ml EtOAc gegossen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 ml EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Flashchromatographische Trennung (21 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 4 : 1 : 0.05, 500 ml; 10 : 1 : 0.11, 660 ml; EtOAc/PE/DMEA = 1 : 1 : 0.02, 100 ml, 5 : 1 : 0.06, 240 ml) liefert 46 mg (22%) *N*-Me-DPEDA **86**, 603 mg (66%) eines Gemisches der beiden diastereomeren Dimere **91**/*epi*-**91** (1 : 1.66) sowie 200 mg (16%) eines Gemisches höherer Oligomere. Eine weitere Trennung der Verbindungen gelingt nicht. Die Identifizierung der Dimere erfolgt mittels der unten aufgeführten charakteristischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum. [HT-101]

$R_F = 0.63$ (EtOAc/PE = 2 : 1).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, major-Diastereomer): $\delta = 1.085$ (d, 2-H₃), 1.177 (s, 6-H₃), 1.510 (dd, 3-H), 2.321 (dd, 3-H'), 2.534 („quid“, 1-H), 2.735 (s, 11-H₃), 3.12 – 3.40 (m, 9-H₂, 10-H₂), 3.289 (d, 7-H), 3.521 (d, 7-H'), 8.469 (dd, 6'-H, 6''-H), 8.597 (d, 2'-H), 8.607 (d, 2''-H) ppm.

$J_{1,2} = 7.2$, $J_{1,3} = 3.4$, $J_{1,3'} = 7.2$, $J_{3,3'} = 14.7$, $J_{7,7'} = 15.2$, $J_{2',4'} = 2.4$, $J_{4',6'} = 1.5$, $J_{5',6'} = 4.8$, $J_{2'',4''} = 2.3$, $J_{4'',6''} = 1.5$, $J_{5'',6''} = 4.8$ Hz.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, minor-Diastereomer): δ = 1.004 (s, 6-H₃), 1.042 (d, 2-H₃), 1.641 (dd, 3-H), 2.047 (dd, 3-H'), 2.357 („qui“d, 1-H), 2.782 (s, 11-H₃), 3.12 – 3.40 (m, 9-H₂, 10-H₂), 3.390 (d, 7-H), 3.474 (d, 7-H'), 8.484 (dd, 6'-H), 8.494 (dd, 6''-H), 8.622 (d, 2'-H), 8.632 (d, 2''-H) ppm.

$J_{1,2} = 7.3$, $J_{1,3^A} = 2.4$, $J_{1,3^B} = 8.4$, $J_{3^A,3^B} = 14.3$, $J_{7^A,7^B} = 15.3$, $J_{2',4'} = 2.4$, $J_{4',6'} = 1.5$, $J_{5',6'} = 4.6$, $J_{2'',4''} = 2.4$, $J_{4'',6''} = 1.5$, $J_{5'',6''} = 4.6$ Hz.

7.5.3.3 Oligomerisierungsversuch [M]/[I] = 4 : 1

Zur Oligomerisierung nach AAV 7.2.1 werden 127.4 mg (0.6 mmol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 560.2 mg (0.6 mmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 1.07$ mmol/g), 117.4 μ l (0.72 mmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 881.4 mg (2.41 mmol, 4 Äq.) B2F3PyMA **70** in 17 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wird 1 ml MeOH zugegeben und auf 200 ml eisgekühltes MeOH gegossen. Da kein Niederschlag entsteht wird die Fraktion am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 1.259 g eines braunen Feststoffs, der flashchromatographisch getrennt werden soll. Die einzelnen Fraktionen bestehen jedoch stets aus Mischungen von nicht weiter identifizierten Verbindungen, die vermutlich oligomerer Natur sind. [HT-208]

7.5.4 Versuche zur Deuterierung des Dimers **91**

7.5.4.1 Deprotonierung mit Li-HMDS bei -78°C

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 100 mg (104 μ mol, 1 Äq.) Dimer **91** in 5 ml THF (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Parallel werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 21.9 μ l (104 μ mol, 1 Äq.) HMDS in 3 ml THF (abs.) bei 0°C mit 44.0 mg (104 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.358$ mmol/g) versetzt und für 10 min gerührt. Nach Kühlen auf -78°C wird die Base mit Hilfe einer Doppelkanüle zur Dimerlösung gegeben, die allerdings farblos bleibt. Nach 20 min Rühren bei -78°C werden 0.5 ml MeOD zugegeben, die Mischung mit 10 ml EtOAc verdünnt, nacheinander mit je 20 ml ges. NH₄Cl-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 104 mg Rohprodukt, das im ¹H-NMR-Spektrum eindeutig ein nicht deuteriertes Produkt zeigt. [HT-123]

7.5.4.2 Deprotonierung mit Li-HMDS bei 0°C

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 100 mg (104 μ mol, 1 Äq.) Dimer **91** in 5 ml Toluol (abs.) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Parallel

werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 21.9 μl (104 μmol , 1 Äq.) HMDS in 3 ml Toluol (abs.) bei 0°C mit 44.0 mg (104 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.358 \text{ mmol/g}$) versetzt und für 10 min gerührt. Anschließend wird die Base mit Hilfe einer Doppelkanüle zur Dimerlösung zugegeben, die sich rot färbt. Nach 20 min Rühren bei 0°C werden 0.5 ml MeOD zugegeben, die Mischung mit 10 ml EtOAc verdünnt, nacheinander mit je 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 91 mg Rohprodukt, das im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig ein nicht deuteriertes Produkt zeigt. [HT-122]

7.5.4.3 Deprotonierung mit *t*BuLi bei -78°C

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 100 mg (104 μmol , 1 Äq.) Dimer **91** in 10 ml THF (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Die Lösung wird mit 52.0 mg (104 μmol , 1 Äq.) *t*BuLi ($T = 1.99 \text{ mmol/g}$) versetzt, wobei diese sich tief rot färbt. Nach 20 min Rühren bei -78°C werden 0.5 ml MeOD zugegeben, die Mischung mit 10 ml EtOAc verdünnt, nacheinander mit je 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 119 mg Rohprodukt, das im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig ein nicht deuteriertes Produkt zeigt. [HT-121]

7.5.4.4 Deprotonierung mit *t*BuLi bei 0°C

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 100 mg (104 μmol , 1 Äq.) Dimer **91** in 10 ml Toluol (abs.) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zur Lösung werden 52.0 mg (104 μmol , 1 Äq.) *t*BuLi ($T = 1.99 \text{ mmol/g}$) getropft, wobei diese sich orange färbt. Nach 20 min Rühren bei 0°C werden 0.5 ml MeOD zugegeben, die Mischung mit 10 ml EtOAc verdünnt, nacheinander mit je 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 126 mg Rohprodukt, das im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig ein nicht deuteriertes Produkt zeigt. [HT-119]

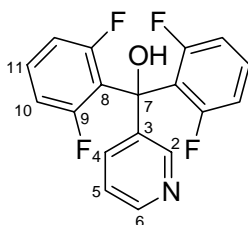
7.5.4.5 Deprotonierung mit KO*t*Bu/*n*BuLi bei -78°C

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkrohr werden 100 mg (104 μmol , 1 Äq.) Dimer **91** in 5 ml Toluol (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Parallel werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 12.7 mg

(104 μmol , 1 Äq.) KO t Bu in 5 ml Toluol (abs.) bei Raumtemperatur mit 44.0 mg (104 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 2.358 \text{ mmol/g}$) versetzt, für 30 min gerührt und auf -78°C gekühlt. Anschließend wird die Base mit Hilfe einer Doppelkanüle zur Dimerlösung zugegeben, die sich blassgelb färbt. Nach 30 min Rühren bei -78°C werden 0.5 ml MeOD zur blassgelben Lösung gegeben, die Mischung mit 10 ml EtOAc verdünnt, nacheinander mit je 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 101 mg Rohprodukt, das im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig ein nicht deuteriertes Produkt zeigt. [HT-129]

7.6 Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethacrylat

7.6.1 Herstellung von Bis-(2,6-difluorphenyl)-3-pyridylmethanol (B2,6F3PyMeOH) **90**



B2,6F3PyMeOH **90**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 100 ml THF (abs.) vorgelegt, auf -78°C gekühlt und mit 21.4 ml (53.75 mmol, 2.15 Äq.) $n\text{BuLi}$ versetzt. Man tropft langsam eine Lösung von 10.13 g (52.5 mmol, 2.10 Äq.) 1-Brom-2,6-difluorbenzol **89** in 50 ml THF (abs.) zu und rührt für 1 h bei -78°C . Zu der dann blassgelben Lösung werden innerhalb 1 h 3.75 g (25 mmol, 1 Äq.) Nicotinsäureethylester **79** in 50 ml THF (abs.) zugegeben und die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch aufgereinigt (115 g Kieselgel, EtOAc/PE = 0 : 1, 400 ml; 2 : 1, 900 ml; 5 : 1, 300 ml). Man erhält 6.29 g (75%) **90** als farblosen Feststoff. [HT-163]

$R_F = 0.32$ (EtOAc/PE = 1 : 1).

Schmp.: 143.7 - 144.3 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 300 K): δ = 4.247 (qui, OH), 6.877 (dd, 10- H_4), 7.279 (dd, 5-H), 7.297 (tt, 11- H_2), 7.700 (dt, 4-H), 8.562 (dd, 6-H), 8.641 (d, 2-H) ppm.

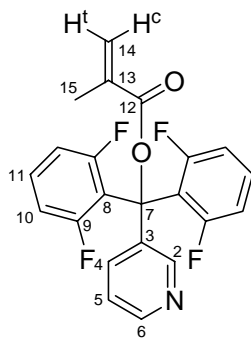
$J_{\text{OH,F}} = 1.7$, $J_{2,4} = 2.4$, $J_{4,5} = 8.1$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.5$, $J_{10,\text{F}} = 10.3$, $J_{11,\text{F}} = 5.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO, 300 K): δ = 74.20 (C-7), 112.54 (C-10), 121.73 (C-8), 122.77 (C-5), 129.96 (C-11), 132.94 (C-4), 141.10 (C-3), 146.90 (C-2), 147.94 (C-6), 159.53 (d, C-9) ppm.

$J_{9,\text{F}} = 247.9$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 333.0777
gef.: 333.07931 \pm 0.002

7.6.2 Herstellung von Bis-(2,6-difluorophenyl)-3-pyridylmethacrylat (B2,6F3PyMA) **71**



B2,6F3PyMA **71**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum werden 1.11 g (27.7 mmol, 4.9 Äq.) Kaliumhydrid in 12 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.91 g (5.72 mmol, 1 Äq.) B2,6F3PyMeOH **90** in 18 ml THF (abs.) hinzutropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die grün-braune Lösung noch 1 h und kühlt dann auf -20°C . Anschließend werden 2.90 g (27.45 mmol, 4.8 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** in 10 ml THF (abs.) rasch zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird auf 400 ml Eis mit 200 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und flashchromatographisch (47 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$, 1000 ml) getrennt. Man erhält 1.25 g (60%) Produkt **71** als farblosen Feststoff. [HT-091]

$R_F = 0.46$ ($\text{EtOAc}/\text{PE} = 1 : 1$).

Schmp.: 147.5 - 148.2°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.965 (dd, 15- H_3), 5.614 („qui“, 14- H^t), 6.184 (dq, 14- H^c), 6.835 (dd, 10- H_4), 7.21 – 7.29 (m, 5-H, 11- H_2), 7.792 (br. d, 4-H), 8.490 (dd, 6-H), 8.822 (br. s, 2-H) ppm.

$J_{4,5} = 8.1$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.3$, $J_{10,\text{F}} = 10.8$, $J_{14^t,14^c} = 1.5$, $J_{14^t,15} = 1.5$, $J_{14^c,15} = 1$ Hz.

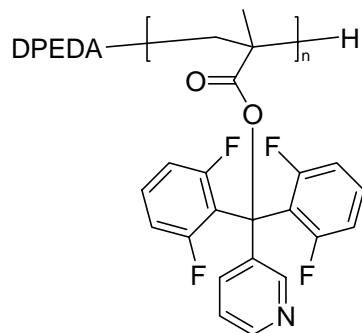
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.54 (C-15), 79.90 (C-7), 112.73 (C-10), 117.61 (C-8), 122.98 (C-5), 126.65 (C-14), 130.29 (C-11), 132.80 (C-4), 136.54 (C-13), 139.31 (C-3), 147.28 (C-2), 149.00 (C-6), 160.26 (d, C-9), 166.02 (C-12) ppm.

$J_{9,\text{F}} = 250.2$ Hz.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{NO}_2$ (401.35)	ber.:	C 65.84	H 3.77	N 4.49
	gef.:	C 66.04	H 3.91	N 3.47

7.6.3 Polymerisations- und Oligomerisierungsversuche

7.6.3.1 Homopolymerisation unter Standardbedingungen



Poly-(B2,6F3PyMA) **poly-71**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 8.5 mg (40 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 13.2 mg (40 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 3.03$ mmol/g), 7.8 μl (48 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 241 mg (0.6 mmol, 15.0 Äq.) B2,6F3PyMA **71** in 16 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 66 h Reaktionszeit erhält man 264 mg ML, bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **71** (quant.). [HT-078]

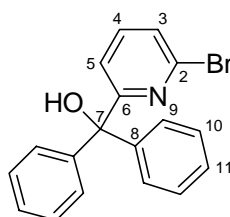
7.6.3.2 Oligomerisierungsversuch $[\text{M}]/[\text{I}] = 4 : 1$

Zur Oligomerisierung nach AAV 7.2.1 werden 32 mg (0.15 mmol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 49.6 mg (0.15 mmol, 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 3.03$ mmol/g), 29.4 μl (0.18 mmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 241 mg (0.6 mmol, 4.0 Äq.) B2,6F3PyMA **71** in 16 ml Toluol (abs.) eingesetzt.

Nach 24 h Reaktionszeit wird 1 ml MeOH zugegeben und auf 200 ml eisgekühltes MeOH gegossen. Da kein Niederschlag entsteht wird die Fraktion am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält einen braunen Feststoff, der größtenteils aus nicht umgesetztem Monomer **71** besteht. Auch flashchromatographische Trennung liefert keine oligomeren Anteile. [HT-079]

7.7 6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethacrylat

7.7.1 Herstellung von 6-(2-Bromopyridyl)diphenylmethanol (6BrPyDMeOH) **99**



6BrPyDMeOH **99**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter, Kernolive und Septum werden 7.11 g (30 mmol, 1 Äq.) 2,6-Dibrompyridin **101** in 180 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Hinzu werden 13.2 ml (33 mmol, 1.1 Äq.) *n*BuLi getropft. Nach 1 h hat sich die Reaktionsmischung braun verfärbt. Es werden 5.47 g (30 mmol, 1 Äq.) Benzophenon **96**, gelöst in 60 ml Et₂O (abs.), innerhalb von 15 min zugetropft, wobei sich die Mischung olivgrün färbt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Zur Aufarbeitung wird die weinrote Mischung auf 400 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Durch Umkristallisieren aus 100 ml MTBE erhält man 7.12 g (70%) Produkt **99** als farblosen Feststoff. [HT-RM-02]

$R_F = 0.50$ (Et₂O/PE = 1 : 1).

Schmp.: 115.6°C.

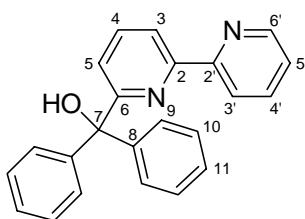
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.513 (br. s, OH), 7.070 (dd, 5-H), 7.24 – 7.32 (m, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 7.399 (dd, 3-H), 7.465 („t“, 4-H) ppm.

$J_{3,4} = 7.9$, $J_{3,5} = 0.9$, $J_{4,5} = 7.6$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 81.11 (7-C), 121.88 (5-C), 126.96 (3-C), 127.72 (11-C), 128.16, 128.26 (9-C, 10-C), 138.73 (4-C), 140.86 (2-C), 145.51 (8-C), 165.34 (6-C) ppm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrNO}$ (340.21)	ber.:	C 63.55	H 4.15	N 4.12
	gef.:	C 63.51	H 4.09	N 4.09

7.7.2 Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethanol (6BiPyDMeOH) **94**



6BiPyDMeOH **94**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Ballon werden 2.42 g (10 mmol, 1 Äq.) 2-Trimethylstannylpyridin **102** und 3.4 g (10 mmol, 1 Äq.) 6BrPyDMeOH **99** in 48 ml Toluol (abs.) vorgelegt und dreimal nach der „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Nach Zugabe von 312 mg (0.270 mmol, 0.027 Äq.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird die Lösung ein weiteres Mal entgast und anschließend zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 h ist die Reaktion vollständig (DC-Kontrolle) und die orange Lösung wird auf 75 ml 2 M NaOH gegossen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch (800 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA}$ = 1 : 5 : 0.12) gereinigt. Man erhält 4.83 g (84%) Produkt **94** als hellgelbe Kristalle. [HT-RM-03]

R_F = 0.25 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ = 1 : 1).

Schmp.: 133.3°C.

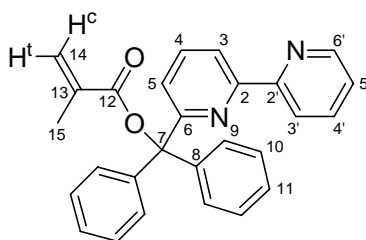
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 6.465 (br. s, OH), 7.137 (dd, 5-H), 7.25 – 7.35 (m, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂, 5'-H), 7.777 („t“, 4'-H), 7.790 (ddd, 4-H), 8.37 – 8.40 (m, 3-H, 3'-H), 8.645 (ddd, 6'-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 7.8, $J_{3,5}$ = 0.9, $J_{4,5}$ = 7.8, $J_{3',4'}$ = 7.9, $J_{3',6'}$ = 0.9, $J_{4',5'}$ = 7.5, $J_{4',6'}$ = 1.8, $J_{5',6'}$ = 4.8 Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 81.08 (7-C), 119.94 (3-C), 121.32 (3'-C), 123.27 (5-C), 124.14 (5'-C), 127.51 (11-C), 128.09, 128.39 (9-C, 10-C), 137.04 (4'-C), 137.66 (4-C), 146.36 (8-C), 149.36 (6'-C), 154.28 (2-C), 155.37 (2'-C), 162.50 (6-C) ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.40)	ber.:	C 81.63	H 5.36	N 8.28
	gef.:	C 81.45	H 5.37	N 8.08

7.7.3 Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethylethylmethacrylat (6BiPyDMA) **92**



6BiPyDMA **92**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum werden 646 mg (16.1 mmol, 2.2 Äq.) Kaliumhydrid in 13 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 2.50 g (7.38 mmol, 1 Äq.) 6BiPyDMeOH **94** in 13 ml THF (abs.) innerhalb 8 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch 2 h bei 40°C und kühlt die dann weinrote Suspension auf -19°C. Anschließend werden 2.3 ml (23.7 mmol, 3.2 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 1 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Es wird auf 190 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 125 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und flashchromatographisch (80 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA}$ = 0 : 1 : 0, 250 ml; 1 : 9 : 0.2, 600 ml, 1 : 5 : 0.12, 600 ml) getrennt. Man erhält 1.41 g (47%) Produkt **92** als farblose Kristalle. [HT-RM-04]

R_F = 0.27 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ = 1 : 1).

Schmp.: 138.7°C.

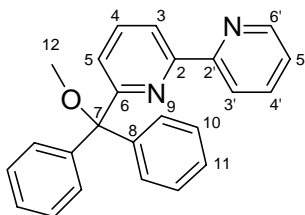
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.051 (dd, 15- H_3), 5.675 („qui“, 14- H^t), 6.325 (dq, 14- H^c), 7.22 – 7.31 (m, 10- H_4 , 11- H_2 , 5'- H), 7.446 (dd, 5- H), 7.525 (m, 9- H_4), 7.715 (ddd, 4'- H), 7.759 („t“, 4- H), 8.247 (d, „t“, 3'- H), 8.272 (dd, 3- H), 8.627 (ddd, 6'- H) ppm.

$J_{3,4} = 7.8$, $J_{3,5} = 0.9$, $J_{4,5} = 7.8$, $J_{14^t,14^c} = 1.5$, $J_{14^t,15} = 1.5$, $J_{14^c,15} = 1.0$, $J_{3',4'} = 8.0$, $J_{3',5'} = 1.1$, $J_{3',6'} = 1.1$, $J_{4',5'} = 7.6$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.76 (15-C), 89.20 (7-C), 118.83 (3-C), 121.45 (3'-C), 122.01 (5-C), 123.74 (5'-C), 125.85 (14-C), 127.49 (11-C), 127.71 (10-C), 128.87 (9-C), 136.93 (4'-C), 137.31 (4-C), 137.66 (13-C), 143.70 (8-C), 149.05 (6'-C), 154.62 (2-C), 156.32 (2'-C), 159.93 (6-C), 165.49 (12-C) ppm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (406.48)	ber.:	C 79.78	H 5.46	N 6.89
	gef.:	C 79.76	H 5.45	N 6.78

7.7.4 Herstellung von 6BiPyDMeOMe 190



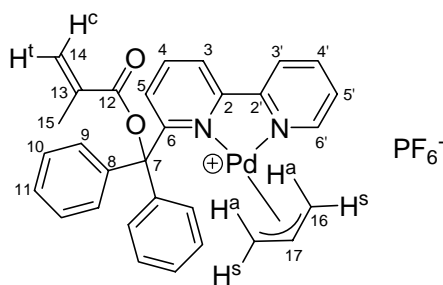
6BiPyDMeOMe **190**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 70 mg (0.17 mmol) 6BiPyDMA **92** verwendet. Man erhält 56 mg (92%) **190** als Rohprodukt. [HT-RM-09]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.152 (s, 12- H_3), 7.21 – 7.36 (m, 5- H , 10- H_4 , 11- H_2 , 5'- H), 7.49 – 7.56 (m, 9- H_4), 7.748 („t“, 4'- H), 7.806 („t“, 4- H), 8.218 (d, „t“, 3'- H), 8.260 (dd, 3- H), 8.627 (ddd, 6'- H) ppm.

$J_{3,4} = 7.1$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{4,5} = 7.8$, $J_{3',4'} = 8.0$, $J_{3',5'} = 1.2$, $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.6$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.9$ Hz.

7.7.5 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{BiPyDMA}^+]\text{PF}_6^-$ **107**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{BiPyDMA}]^+\text{PF}_6^-$ **107**

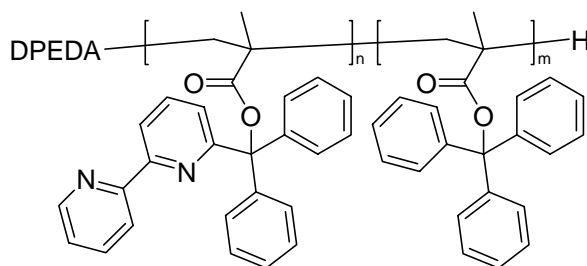
Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 81.3 mg (200 μmol , 1 Äq.) 6BiPyDMA **92** eingesetzt. Man erhält 200 mg eines blassgrünen Schaums als Rohprodukt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 20.0 mg des Rohproduktes umkristallisiert. Es gelingt, Einkristalle zu erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können. [HT-424]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 2.025 (dd, 15- H_3), 2.836 (br. s, 16- H_2^a), 3.864 (br. s, 16- H_2^s), 5.240 (br. s, 17-H), 5.767 („qu“, 14- H^t), 6.329 (d, „q“, 14- H^c), 7.29 – 7.52 (m, 5'-H, 9- H_4 , 10- H_4 , 11- H_2), 7.588 (br. d, 5-H), 7.89 – 8.04 (m, 4-H, 4'-H), 8.247 (br. d, 3-H), 8.370 (br. d, 3'-H), 8.685 (br. d, 6'-H) ppm.

$J_{3,4} = 7.8$, $J_{4,5} = 7.9$, $J_{14^t,14^c} = 1.4$, $J_{14^t,15} = 1.4$, $J_{14^c,15} = 0.9$, $J_{3',4'} = 7.8$, $J_{5',6'} = 4.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 18.49 (C-15), 64.06 (C-16), 121.34 (C-3), 123.26 (C-3'), 126.46 (C-14), 138.69 (C-4, C-4'), 151.57 (C-6') ppm.

7.7.6 Herstellung von Poly-(6BiPyDMA-co-TrMA) copoly-106 $n = 7.5$, $m = 7.5$



Poly-(6BiPyDMA-co-TrMA) **copoly-106**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 25.5 mg (120 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 187.4 mg (120 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 0.640$ mmol/g), 23.44 μl (144 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 366.7 mg (900 μmol , 7.5 Äq.) 6BiPyDMA **92** und 295.6 mg (900 μmol ,

7.5 Äq.) TrMA **23** in 14 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit erhält man 107 mg BHL und 570 mg (83%) **copoly-106** in der BHU als farblosen Feststoff. [HT-RM-06]
Die Umesterung von 70 mg BHU-Polymer liefert 28 mg PMMA **poly-52** und 53 mg des organischen Extraktes. [HT-RM-08]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 114, PDI = 1.40.

[92] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 45.9 : 54.1

Drehwert (c = 1 in CHCl₃/F₃CCH₂OH = 9 : 1):

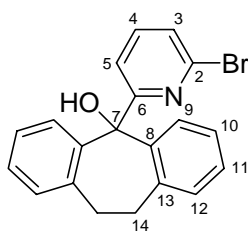
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	+ 267
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	+ 279
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	+ 319
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	+ 572
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	+ 949

7.7.7 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 6BiPyDMA **92** und Poly-(6BiPyDMA-*co*-TrMA) **copoly-106** siehe Tabelle 4-1, S 69. [HT-RM-07, HT-423, HT-436]

7.8 6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat

7.8.1 Herstellung von 6-(2-Brompyridyl)dibenzosuberol (6BrPyDBSOH) **100**



6BrPyDBSOH **100**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen, Tropftrichter, Kernolive und Septum werden 5.92 g (25 mmol, 1 Äq.) 2,6-Dibrompyridin **101** in 150 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt, wobei sich nicht der komplette Feststoff löst. Hinzu werden 11 ml (27.5 mmol, 1.1 Äq.) *n*BuLi getropft.

Nach 1 h ist der Brom-Lithium-Austausch vollständig (DC-Kontrolle) und die Reaktionsmischung hat sich gelb verfärbt. Es werden 5.21 g (25 mmol, 1 Äq.) Dibenzosuberon **97**, gelöst in 40 ml Et₂O (abs.), innerhalb von 15 min zugetropft und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die weinrote Mischung auf 200 ml eisgekühlte 10%ige HCl mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung und 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die flashchromatographische Trennung (800 g Kieselgel, EtOAc/PE = 0 : 1, 500 ml; 1 : 9, 1000 ml; 1 : 4, 1700 ml) liefert 7.04 g (77%) Produkt **100** als farblosen Feststoff. [HT-210]

$R_F = 0.41$ (Et₂O/PE = 1 : 2).

Schmp.: 140.5 – 141.3°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.80 – 3.03 (m, 14-H₄), 3.763 (br. s, OH), 7.030 (dd, 5-H), 7.100 (dd, 12-H₂), 7.223 („t“d, 11-H₂), 7.266 („t“d, 10-H₂), 7.319 (dd, 3-H), 7.398 („t“, 4-H), 7.962 (dd, 9-H₂) ppm.

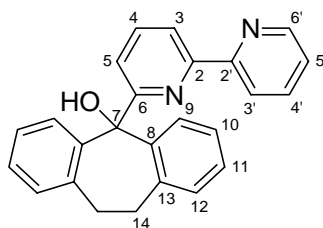
$J_{3,4} = 7.9$, $J_{3,5} = 0.9$, $J_{4,5} = 7.6$, $J_{9,10} = 7.8$, $J_{9,11} = 1.5$, $J_{10,11} = 7.4$, $J_{10,12} = 1.5$, $J_{11,12} = 7.3$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 33.20 (14-C), 79.91 (7-C), 120.76 (5-C), 126.35 (9-C), 126.42 (10-C), 126.87 (3-C), 127.97 (11-C), 130.36 (12-C), 137.67 (4-C), 138.09 (13-C), 141.91 (2-C), 142.28 (8-C), 167.63 (6-C) ppm.

ESI-MS (CHCl₃, CH₃OH): m/z (%): 413.2 (100, [M+K]⁺), 389.9/387.9 (50/48, [M+Na]⁺), 281.0 (43).

C₂₀H₁₆BrNO (366.25)	ber.:	C 65.95	H 4.40	N 3.82
	gef.:	C 66.12	H 4.51	N 3.69

7.8.2 Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberol (6BiPyDBSOH) **95**

6BiPyDBSOH **95**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Ballon werden 1.95 g (8 mmol, 1 Äq.) 2-Trimethylstannylpyridin **102** und 2.93 g (8 mmol, 1 Äq.) 6BrPyDBSOH **100** in 38 ml Toluol (abs.) vorgelegt und dreimal nach der „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Nach Zugabe von 250 mg (0.22 mmol, 0.027 Äq.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird die Lösung einmal entgast und anschließend zum Rückfluss erhitzt. Nach 16 h ist die Reaktion vollständig (DC-Kontrolle) und die orange Lösung wird auf 60 ml 2 M NaOH gegossen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 40 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch (80 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA} = 0 : 1 : 0$, 200 ml, 3 : 1 : 0.04, 200 ml) gereinigt. Man erhält 2.59 g (89%) Produkt **95** als farblose Kristalle. [HT-212]

$R_F = 0.14$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 2$).

Schmp.: 58.5 – 60.0°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.81 - 3.06$ (m, 14- H_4), 7.090 (dd, 5- H), 7.098 (dd, 12- H_2), 7.216 („t“, 11- H_2), 7.241 (ddd, 5'- H), 7.272 („t“, 10- H_2), 7.681 („t“, 4'- H), 7.685 („t“, 4- H), 8.010 (ddd, 3'- H), 8.012 (dd, 9- H_2), 8.274 (dd, 3- H), 8.612 (ddd, 6'- H) ppm.

$J_{3,4} = 7.8$, $J_{3,5} = 0.9$, $J_{4,5} = 7.8$, $J_{9,10} = 7.5$, $J_{9,11} = 1.4$, $J_{10,11} = 7.4$, $J_{10,12} = 1.4$, $J_{11,12} = 7.4$, $J_{3',4'} = 7.7$, $J_{3',5'} = 1.2$, $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.4$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$, $J_{20^t,20^c} = 1.5$, $J_{20^t,21} = 1.5$, $J_{20^c,21} = 1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 33.44$ (14-C), 80.41 (7-C), 119.50 (3-C), 121.32 (3'-C), 122.05 (5-C), 123.96 (5'-C), 126.25 (10-C), 126.66 (9-C), 127.69 (11-C), 130.26 (12-C), 137.15 (4'-C), 137.64 (4-C), 138.55 (13-C), 143.12 (8-C), 149.01 (6'-C), 154.92 (2-C), 155.60 (2'-C), 165.57 (6-C) ppm.

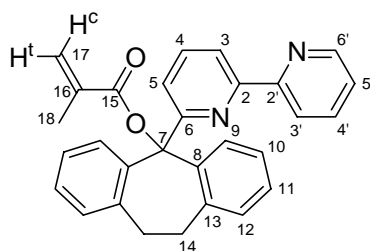
ESI-MS (CHCl_3 , CH_3OH): m/z (%): 387.0 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 347.0 (13, $[\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (364.44)

ber.: C 82.39 H 5.53 N 7.69

gef.: C 82.16 H 5.58 N 7.52

7.8.3 Herstellung von 6-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat (6BiPyDBSMA) **93**



6BiPyDBSMA **93**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 646 mg (16.1 mmol, 2.8 Äq.) Kaliumhydrid in 10 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 2.06 g (5.65 mmol, 1 Äq.) 6BiPyDBSOH **95** in 10 ml THF (abs.) innerhalb von 8 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch 2 h bei 40°C und kühlt die dann rotbraune Suspension auf -19°C. Anschließend werden 2.65 ml (27.13 mmol, 4.8 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 3 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 100 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und flashchromatographisch (80 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA} = 0 : 1 : 0$, 250 ml; $1 : 9 : 0.2$, 600 ml; $1 : 5 : 0.12$, 600 ml) getrennt. Man erhält 1.50 g (61%) Produkt **93** als farblose Kristalle. [HT-214]

$R_F = 0.21$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 2$).

Schmp.: 182.7 – 183.0°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.016$ (dd, 18- H_3), 3.26 – 3.60 (m, 14- H_4), 5.662 („qui“, 17- H^f), 6.327 (dq, 17- H^c), 7.040 („t“d, 10- H_2), 7.070 („t“d, 11- H_2), 7.123 (dd, 12- H_2), 7.191 (ddd, 5'- H), 7.334 (dd, 9- H_2), 7.664 („t“d, 4'- H), 7.810 („t“, 4- H), 7.864 (dd, 5- H), 7.951 (br. d, 3'- H), 8.168 (dd, 3- H), 8.549 (ddd, 6'- H) ppm.

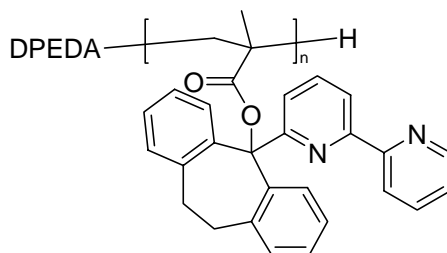
$J_{3,4} = 7.9$, $J_{3,5} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.7$, $J_{9,10} = 7.6$, $J_{9,11} = 1.6$, $J_{10,11} = 7.1$, $J_{10,12} = 1.8$, $J_{11,12} = 7.1$,
 $J_{17^t,17^c} = 1.5$, $J_{17^t,18} = 1.5$, $J_{17^c,18} = 1.0$, $J_{3',4'} = 7.9$, $J_{3',5'} = 1.7$, $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.5$, $J_{4',6'} = 1.8$,
 $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.66$ (18-C), 36.35 (14-C), 89.29 (7-C), 118.23 (5-C), 118.95 (3-C), 121.45 (3'-C), 123.69 (5'-C), 125.70 (17-C), 126.21 (10-C), 127.11 (11-C), 128.96 (9-C), 129.72 (12-C), 137.04 (4'-C), 137.55 (16-C), 137.75 (4-C), 141.97 (8-C), 142.19 (13-C), 148.77 (6'-C), 155.35 (2-C), 156.06 (2'-C), 164.90 (15-C), 165.98 (6-C) ppm.

ESI-MS (CHCl_3 , CH_3OH): m/z (%): 487.1 (5, $[\text{M}+2\text{Na}]^+$), 471.1 (5, $[\text{M}+\text{K}]^+$), 455.1 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 369.0 (14), 347.0 (57, $[\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (432.51)	ber.:	C 80.53	H 5.59	N 6.48
	gef.:	C 80.40	H 5.69	N 6.18

7.8.4 Homopolymerisation unter Standardbedingungen

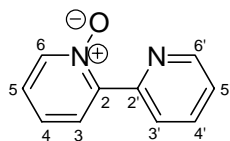


Poly-(6BiPyDBSMA) **poly-93**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 14.9 mg (70 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 113 mg (70 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 0.62$ mmol/g), 13.7 μl (84 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 454 mg (1.05 mmol, 15 Äq.) 6BiPyDBSMA **93** in 17 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 5 Tagen Reaktionszeit erhält man 452 mg ML, bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **93** (quant.). [HT-220]

7.9 4-(2,2'-Bipyridyl)dibenzosuberylmethacrylat

7.9.1 Herstellung von 2,2'-Bipyridin-*N*₁-oxid (BiPy-NO) 111



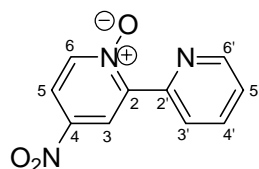
BiPy-NO 111

In Anlehnung an die Literatur^[72] werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter 6.25 g (40 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bipyridin **110** in 50 ml CHCl₃ gelöst und auf 0°C gekühlt. Zur Lösung wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 13.81 g (40 mmol, 1 Äq.) 15%iger *m*CPBA in 150 ml CHCl₃ zugetropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 41 h zeigt die DC-Kontrolle quantitativen Umsatz an. Zur Aufarbeitung wird die trübe gelbe Mischung auf 200 ml ges. NaHCO₃-Lösung gegossen und die wässrige Phase nochmals mit 200 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 150 ml Wasser und 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 3.63 g (53%) Produkt **111** als braunen Feststoff, das ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt wird. [HT-464]

$R_F = 0.23$ (EtOAc/MeOH = 5 : 1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 7.278$ (ddd, 5-H), 7.32 – 7.40 (m, 4-H, 5'-H), 7.830 (ddd, 4'-H), 8.177 (br. dd, 3-H), 8.337 (ddd, 6-H), 8.728 (ddd, 6'-H), 8.896 (d, t, 3'-H) ppm.
 $J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 2.3$, $J_{3,6} = 0.4$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.2$, $J_{5,6} = 6.4$, $J_{3',4'} = 8.1$, $J_{3',5'} = 1.1$,
 $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.7$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

7.9.2 Herstellung von 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*₁-oxid (4NitroBiPy-NO) 112



4NitroBiPy-NO 112

In Anlehnung an die Literatur^[73] werden in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler 3.63 g (21.09 mmol, 1 Äq.) BiPy-NO **111** in 30 ml konz. H₂SO₄ gelöst und langsam mit 20 ml rauchender HNO₃ versetzt. Die Mischung wird für 2 h auf 110°C erhitzt, anschließend auf

0°C abgekühlt und auf 300 g Eis gegossen. Die Mischung wird mit ges. NaOH-Lösung auf pH = 10 gebracht und dreimal mit je 200 ml DCM extrahiert, wobei sich die farblosen Feststoffanteile lösen. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 150 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2.14 g (47%) **112** als gelben Feststoff, der ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird. [HT-465]

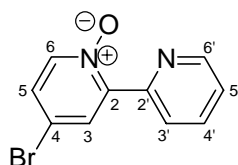
$R_F = 0.57$ (EtOAc/MeOH = 5 : 1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.429 (ddd, 5'-H), 7.873 (ddd, 4'-H), 8.060 (dd, 5-H), 8.356 (dd, 6-H), 8.786 (ddd, 6'-H), 8.887 (d, t, 3'-H), 9.156 (dd, 3-H).

$J_{3,5} = 3.3$, $J_{3,6} = 0.4$, $J_{5,6} = 7.2$, $J_{3',4'} = 8.1$, $J_{3',5'} = 1.1$, $J_{3',6'} = 1.0$, $J_{4',5'} = 7.6$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 118.96, 122.68, 125.18 (C-3'), 125.43 (C-5'), 136.76 (C-4'), 142.05, 142.56 (C-4), 147.70 (C-2'), 148.35 (C-2), 149.92 (C-6') ppm.

7.9.3 Herstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin-*N*₁-oxid (4BrBiPy-NO) **113**



4BrBiPy-NO **113**

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler werden 1.93 g (8.9 mmol, 1 Äq.) 4NitroBiPy-NO **112** mit 45 ml Eisessig und 22.5 ml Acetylbromid versetzt und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Ein zunächst entstehender gelber Niederschlag färbt sich langsam ocker, und braune Dämpfe entstehen. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 300 ml Eis gegossen und bei 0°C mit Na₂CO₃ auf pH = 9 gebracht, anschließend mit zunächst 400 ml und zweimal mit je 200 ml DCM extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 100 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können 2.14 g (96%) Rohprodukt **113** als brauner Feststoff isoliert werden, die in der nächsten Stufe ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. [HT-466]

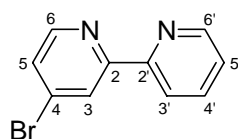
$R_F = 0.41$ (EtOAc/MeOH = 5 : 1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.370 (dd, 5-H), 7.374 (ddd, 5'-H), 7.841 (ddd, 4'-H), 8.149 (dd, 6-H), 8.405 (dd, 3-H), 8.732 (ddd, 6'-H), 8.956 (d,,t'', 3'-H) ppm.

$J_{3,5} = 3.0$, $J_{3,6} = 0.4$, $J_{5,6} = 6.9$, $J_{3',4'} = 8.1$, $J_{3',5'} = 1.2$, $J_{3',6'} = 1.0$, $J_{4',5'} = 7.6$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 119.08 (C-4), 124.91 (C-5'), 125.66 (C-3'), 128.39 (C-5), 130.81 (C-3), 136.61 (C-4'), 141.65 (C-6), 148.08 (C-2), 148.54 (C-2'), 149.59 (C-6') ppm.

7.9.4 Herstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin (4BrBiPy) **109**



4BrBiPy **109**

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Argon-Atmosphäre 2.14 g (8.52 mmol, 1 Äq.) 4BrBiPy-NO **113** in 90 ml Chloroform gelöst und mit 6.4 ml (68.1 mmol, 8 Äq.) PBr₃ versetzt. Nach 45-minütigem Refluxieren wird die ockerfarbene Mischung auf 400 ml Eis gegossen und dreimal mit je 200 ml DCM extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 100 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 2.14 g braunes Rohprodukt, das flashchromatographisch (115 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 0 : 1 : 0, 200 ml; 1 : 9 : 0.20, 1000 ml) gereinigt wird. Man erhält 1.89 g (95%) Produkt **109** als farblosen Feststoff, dessen spektroskopische Daten mit denen der Literatur^[88] übereinstimmen. [HT-468]

R_F = 0.66 (EtOAc/MeOH = 5 : 1).

R_F = 0.40 (EtOAc/PE = 1 : 2).

Schmp.: 52°C (Lit.:^[88] 52°C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.30 – 7.34 (m, 5'-H), 7.466 (d,,t'', 5-H), 7.816 (tt, 4'-H), 8.384 (br. d, 3'-H), 8.473 (br. dd, 6-H), 8.625 (br. t, 3-H), 8.66 – 8.69 (m, 6'-H) ppm.

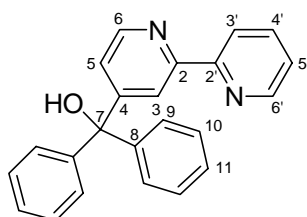
$J_{3,5} = 2.0$, $J_{3,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.2$, $J_{3',4'} = 7.9$, $J_{4',5'} = 8.0$, $J_{4',6'} = 1.9$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 121.48 (C-3'), 124.38 (C-5'), 124.64 (C-3), 126.98 (C-5), 134.05 (C-4), 137.14 (C-4'), 149.36 (C-6'), 149.95 (C-6), 154.91 (C-2'), 157.55 (C-2) ppm.

EI-MS: m/z 234/236 (M), 155 (M-Br).

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 233.9793
gef.: 233.97895 ± 0.002

7.9.5 Herstellung von 4-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethanol (4BiPyDMeOH) **114**



4BiPyDMeOH **114**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben werden 1.40 g (5.95 mmol, 1 Äq.) 4BrBiPy **109** in 20 ml Et_2O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden langsam 2.6 ml (6.55 mmol, 1.1 Äq.) $n\text{BuLi}$ zugetropft, wobei sofort rote Flocken entstehen. Nach 30 min werden 1.14 g (6.25 mmol, 1.05 Äq.) Benzophenon **96**, gelöst in 20 ml Et_2O (abs.), zugetropft. Nach 90 h wird auf 100 ml ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zwei weitere Male mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl -Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 2.92 g Rohprodukt, das flashchromatographisch (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 0 : 1$, 200 ml; $1 : 9$, 1000 ml; $1 : 2$, 1800 ml) gereinigt wird. Man erhält 895 mg (44%) Produkt **114** als farblosen Feststoff. [HT-470]

$R_F = 0.14$ ($\text{EtOAc}/\text{PE} = 1 : 2$).

Schmp.: 149.3°C .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.054 (br. s, OH), 7.222 (dd, 5-H), 7.268 (ddd, 5'-H), 7.28 – 7.35 (m, 9-H₂, 10-H₂, 11-H), 7.788 (ddd, 4'-H), 8.378 (d, t, 3'-H), 8.530 (dd, 3-H), 8.598 (ddd, 6'-H), 8.604 (dd, 6-H) ppm.

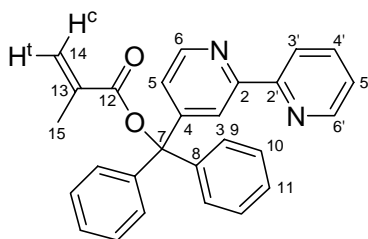
$J_{3,5} = 1.9$, $J_{3,6} = 0.8$, $J_{5,6} = 5.2$, $J_{3',4'} = 8.0$, $J_{3',5'} = 1.1$, $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.5$, $J_{4',6'} = 1.8$, $J_{5',6'} = 4.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 81.67$ (C-7), 119.87 (C-3), 121.50 (C-3'), 123.08 (C-5), 123.84 (C-5'), 127.94 (C-11), 128.06 (C-10), 128.42 (C-9), 137.02 (C-4'), 145.75 (C-8), 148.99 (C-6), 149.31 (C-6'), 156.19, 156.30, 158.94 (C-2, C-4, C-2') ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.4)	ber.:	C 81.63	H 5.36	N 8.28
	gef.:	C 81.02	H 5.32	N 8.32

EI-MS (hochaufgelöst): m/z	ber.:	338.1419
	gef.:	338.14015 ± 0.005

7.9.6 Herstellung von 4-(2,2'-Bipyridyl)diphenylmethylmethacrylat (4BiPyDMA) **108**



4BiPyDMA **108**

In einem ausgeheizten und tarierten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum werden 435 mg (10.85 mmol, 6.3 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 583 mg (1.723 mmol, 1 Äq.) 4BiPyDMeOH **114** in 6 ml THF (abs.) innerhalb 3 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch 2 h bei 40°C und kühlt die dann graue Suspension auf 0°C. Anschließend werden 0.3 ml (3.45 mmol, 2.0 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 5 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle) und es wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, nach Zugabe von 10 ml Toluol nicht ganz zur Trockne eingengt und flashchromatographisch (49 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA} = 0 : 1 : 0$, 100 ml; $1 : 2 : 0.03$, 600 ml) getrennt. Man erhält 436 mg (62%) Produkt **108** als farblosen Schaum. [HT-471]

$R_F = 0.22$ (EtOAc/PE = 1 : 2).

Schmp.: 57.6°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.013$ (dd, 15- H_3), 5.668 („qui“, 14- H^t), 6.291 (dq, 14- H^c), 7.26 – 7.30 (m, 11- H , 5'- H), 7.31 – 7.36 (m, 10- H_2 , 5- H), 7.43 – 7.47 (m, 9- H_2), 7.794 („t“d, 4'- H), 8.397 (br. d, 3'- H), 8.526 (d, 3- H), 8.61 – 8.65 (m, 6- H , 6'- H) ppm.

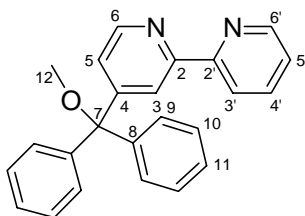
$J_{3,5} = 1.4$, $J_{14^t,14^c} = 1.5$, $J_{14^t,15} = 1.5$, $J_{14^c,15} = 1.0$, $J_{3',4'} = 7.9$, $J_{4',5'} = 7.8$, $J_{4',6'} = 1.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.70$ (C-15), 80.94 (C-7), 120.20 (C-3), 121.61 (C-3'), 122.71 (C-5), 123.97 (C-5'), 126.37 (C-14), 128.01 (C-11), 128.21 (C-10), 128.70 (C-9), 137.10 (C-4'), 137.23 (C-13), 142.03 (C-8), 148.69 (C-6), 149.32 (C-6'), 154.06, 155.64 (C-2, C-2') ppm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (406.48)	ber.:	C 79.78	H 5.46	N 6.89
	gef.:	C 79.14	H 5.62	N 6.78

EI-MS (hochaufgelöst): m/z	ber.:	406.1681
	gef.:	406.17108 \pm 0.003

7.9.7 Herstellung von 4BiPyDMeOMe **191**



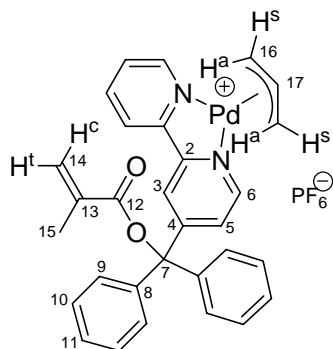
4BiPyDMeOMe **191**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 30 mg (0.074 mmol) 4BiPyDMA **108** verwendet. Man erhält 10 mg (38%) **191** als Rohprodukt. [HT-476]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.099$ (s, 12- H_3), 7.22 – 7.50 (m, 5- H , 5'- H , 9- H_2 , 10- H_2 , 11- H), 7.807 („t“d, 4'- H), 8.387 (d, „t“, 3'- H), 8.527 (dd, 3- H), 8.58 – 8.68 (m, 6- H , 6'- H) ppm.

$J_{3,5} = 0.8$, $J_{3,6} = 1.8$, $J_{3',4'} = 8.0$, $J_{3',5'} = 0.9$, $J_{3',6'} = 0.9$, $J_{4',5'} = 7.6$, $J_{4',6'} = 1.8$ Hz.

7.9.8 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{BiPyDMA}^+]\text{PF}_6^-$ **115**



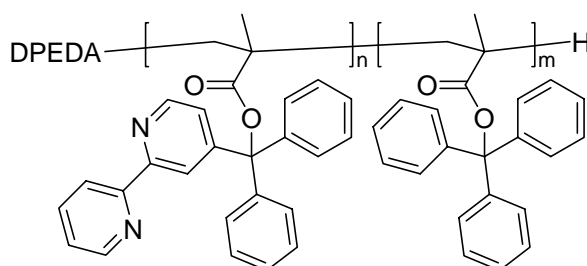
$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{BiPyDMA}]^+\text{PF}_6^-$ **115**

Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 32.3 mg (79.4 μmol , 1 Äq.) 4BiPyDMA **108** eingesetzt. Man erhält einen orangen Schaum als Rohprodukt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer werden 20.0 mg des Rohproduktes umkristallisiert. Es gelingt, Einkristalle von **115** zu erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können. [HT-487]

7.9.9 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zur Katalyse nach AAV 7.2.3 (10 mol%) werden 8.5 mg (21 μmol , 0.12 Äq.) 4BiPyDMA **108** bei 0°C eingesetzt. Nach 1 h wird aufgearbeitet. Man erhält 56.9 mg (quant.) Produkt. [HT-493]

7.9.10 Versuch der statistischen Copolymerisation mit TrMA **23** $n = 7.5$, $m = 7.5$

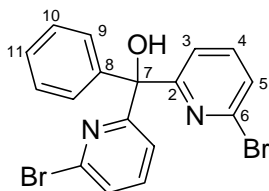


Poly-(4BiPyDMA-co-TrMA) **copoly-116**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 17 mg (80 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 154.8 mg (80 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 0.517 \text{ mmol/g}$), 15.7 μl (96 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 243.9 mg (600 μmol , 7.5 Äq.) 4BiPyDMA **108** und 197.0 mg (600 μmol , 7.5 Äq.) TrMA **23** in 13 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 17 h Reaktionszeit erhält man lediglich 1.506 g ML, die die Monomere sowie Verunreinigungen enthalten. [HT-479]

7.10 Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methacrylat

7.10.1 Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-brom)pyridyl]methanol (PB6BrPyMeOH) **124**



PB6BrPyMeOH **124**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden 12.44 g (52.5 mmol, 2.1 Äq.) 2,6-Dibrompyridin **101** in 150 ml Et₂O (abs.) und 50 ml THF (abs.) vorgelegt und auf –78°C gekühlt. Zur Suspension werden 21.5 ml (53.75 mmol, 2.15 Äq.) *n*BuLi getropft, wobei sich die Mischung braun färbt. Nach Rühren für 20 min werden 3.75 g (25 mmol, 1 Äq.) Benzoessäureethylester **123**, gelöst in 70 ml Et₂O (abs.), zugetropft und die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung ocker färbt. Nach 17 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 400 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 150 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 10.71 g braunes Rohprodukt, das mit Hilfe einer Kieselgelfritte (Et₂O/PE = 1 : 9) gereinigt wird. Man erhält 3.75 g (36%) Produkt **124** als farblosen Feststoff. [HT-478]

R_F = 0.50 (Et₂O/PE = 1 : 1).

Schmp.: 106.5°C.

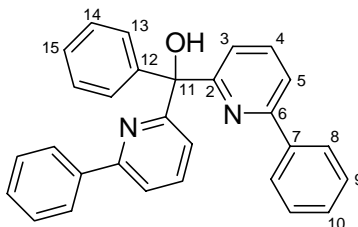
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.282 (br. s, OH), 7.23 – 7.34 (m, 9-H₂, 10-H₂, 11-H), 7.381 (dd, 5-H₂), 7.554 („t“, 4-H₂), 7.807 (dd, 3-H₂) ppm.

*J*_{3,4} = 7.8, *J*_{3,5} = 0.8, *J*_{4,5} = 7.8 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 79.85 (7-C), 122.20 (3-C), 126.95 (5-C), 127.72 (9-C), 127.84 (C-11), 128.30 (C-10), 139.11 (4-C), 139.78 (6-C), 144.95 (8-C), 164.05 (6-C) ppm.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 417.9316
 gef.: 417.93351 ± 0.003

7.10.2 Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methanol (PB6PPyMeOH) **125**



PB6PPyMeOH **125**

In einem mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 3.7 g (8.81 mmol, 1 Äq.) PB6BrPyMeOH **124**, 2.66 g (21.84 mmol, 2.48 Äq.) Phenylboronsäure **122** und 809 mg (3.08 mmol, 0.35 Äq.) PPh_3 in 40 ml Dimethoxyethan vorgelegt, mit 17.6 ml 2 M Na_2CO_3 -Lösung (35.2 mmol, 4 Äq.) sowie 844 mg (793 μmol , 0.09 Äq.) Pd/C (10%ig) versetzt und für 40 h auf 80°C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird über Celite/Kieselgel gefiltert und das grüne, zweiphasige Filtrat dreimal mit je 40 ml EtOAc extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 5.26 g gelbes Rohprodukt flashchromatographisch (400 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 0 : 1$, 300 ml; $1 : 9$, 3500 ml) gereinigt. Man erhält 2.56 g (70%) Produkt **125** als farblosen Feststoff. [HT-489]

$R_F = 0.44$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 1$).

Schmp.: 123.9°C .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.236$ (tt, 15-H), 7.26 – 7.30 (m, 14- H_2), 7.38 – 7.42 (m, 10- H_2), 7.42 – 7.47 (m, 9- H_4 , 13- H_2), 7.653 (dd, 5- H_2), 7.771 („t“, 4- H_2), 7.901 (dd, 3- H_2), 7.97 – 7.80 (m, 8- H_4) ppm.

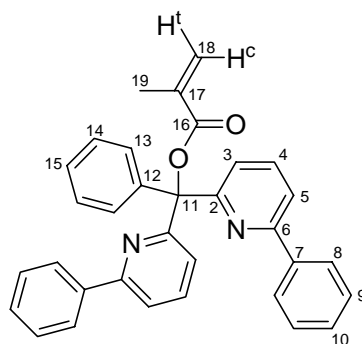
$J_{3,4} = 7.9$, $J_{3,5} = 0.6$, $J_{4,5} = 7.8$, $J_{13,15} = 2.9$, $J_{14,15} = 7.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 80.45$ (C-11), 118.80 (C-5), 122.02 (C-3), 126.99 (C-8), 127.33 (C-15), 128.06 (C-13, C-14), 128.84 (C-9), 129.13 (C-10), 137.40 (C-4), 139.11 (C-7), 146.69 (C-12), 154.49 (C-6), 162.88 (C-2) ppm.

C₂₉H₂₂N₂O (414.5)	ber.:	C 84.03	H 5.35	N 6.76
	gef.:	C 83.78	H 5.39	N 6.55

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber.: 414.1732
gef.: 414.17591 ± 0.005

7.10.3 Herstellung von Phenyl-bis-[2-(6-phenyl)pyridyl]methyl-methacrylat (PB6PPyMA) **118**



PB6PPyMA **118**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum werden 387 mg (9.65 mmol, 2 Äq.) Kaliumhydrid in 10 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenzähler angeschlossen und eine Lösung von 2 g (4.83 mmol, 1 Äq.) PB6PPyMeOH **125** in 20 ml THF (abs.) innerhalb von 5 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die dunkelviolette Lösung noch 1 h bei 40°C und kühlt die Mischung dann auf 0°C. Anschließend werden 0.9 ml (9.65 mmol, 2 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft, wobei sich die Mischung braun färbt. Nach 5 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 250 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 500 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 500 ml ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch flashchromatographische Reinigung (115 g Kieselgel, Et₂O/PE = 0 : 1, 200 ml; 1 : 9, 2000 ml) erhält man 1.59 g (68%) Produkt **118** als farblosen Feststoff. Aus der Elutionslösung erhält man Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden können. [HT-490]

R_F = 0.41 (Et₂O/PE = 1 : 1).

Schmp.: 152.7 – 153.6°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.114 (dd, 19- H_3), 5.716 („qui“, 18- H^t), 6.399 (dq, 18- H^c), 7.21 – 7.25 (m, 10- H_2), 7.26 – 7.30 (m, 14- H_2), 7.32 – 7.41 (m, 9- H_4 , 15- H), 7.49 – 7.52 (m, 13- H_2), 7.621 (dd, 5- H_2), 7.721 („t“, 4- H_2), 7.758 (dd, 3- H_2), 7.91 – 7.94 (m, 8- H_4) ppm.

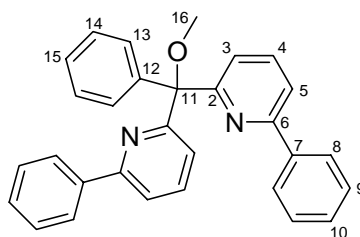
$J_{3,4} = 7.9$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{18^t,18^c} = 1.6$, $J_{18^t,19} = 1.6$, $J_{18^c,19} = 1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.83 (C-19), 89.16 (C-11), 118.32 (C-5), 122.15 (C-3), 125.74 (C-18), 126.99 (C-8), 127.49 (C-10), 127.79 (C-14), 128.49 (C-13), 128.62 (C-9), 128.86 (C-15), 136.67 (C-4), 137.77 (C-17), 139.44 (C-7), 143.63 (C-12), 155.21 (C-6), 160.17 (C-2), 165.98 (C-16) ppm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (482.57) ber.: C 82.13 H 5.43 N 5.81

 gef.: C 81.98 H 5.44 N 5.79

7.10.4 Herstellung von PB6PPyMeOMe **192**

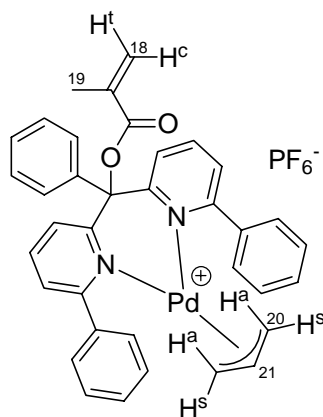


PB6PPyMeOMe **192**

Zur Methanalyse nach AAV 7.2.2 werden 60 mg (0.12 mmol) PB6PPyMA **118** verwendet. Man erhält 39 mg (73%) **192** als Rohprodukt. [HT-499]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.305 (s, 16- H_3), 7.20 – 7.39 (m, 9- H_4 , 10- H_2 , 14- H_2 , 15- H), 7.54 – 7.62 (m, 5- H_2 , 13- H_2), 7.66 – 7.73 (m, 3- H_2 , 4- H_2), 7.87 – 7.93 (m, 8- H_4) ppm.

7.10.5 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PB6PPyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **127**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PB6PPyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **127**

Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 96.5 mg (200 μmol , 1 Äq.) PB6PPyMA **118** eingesetzt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt umkristallisiert. Es können Einkristalle isoliert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. [HT-488]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 273 K, 73%-Isomer): δ = 0.922 (d, 20- H^{a}_2), 2.086 (s, 19- H_3), 2.131 (d, 20- H^{s}_2), 4.185 (tt, 21-H), 5.871 (br. s, 18- H^{t}), 6.398 (br. s, 18- H^{c}) ppm.

$J_{20^{\text{a}},21} = 12.3$, $J_{20^{\text{s}},21} = 6.8$ Hz.

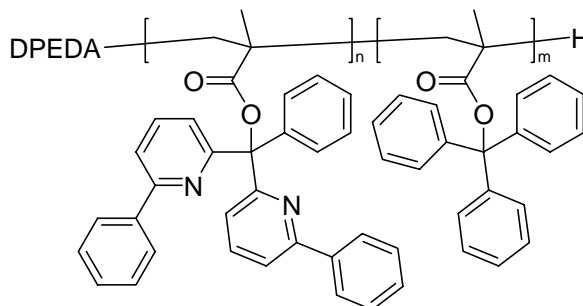
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 273 K, 73%-Isomer): δ = 18.42 (C-19), 63.16 (C-20), 114.79 (C-21), 128.24 (C-18) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 273 K, 27%-Isomer): δ = 0.797 (d, 20- H^{a}_2), 2.057 (s, 19- H_3), 2.786 (d, 20- H^{s}_2), 3.212 (tt, 21-H), 5.837 (br. s, 18- H^{t}), 6.349 (br. s, 18- H^{c}) ppm.

$J_{20^{\text{a}},21} = 12.5$, $J_{20^{\text{s}},21} = 7.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 273 K, 27%-Isomer): δ = 18.42 (C-19), 61.33 (C-20), 114.15 (C-21), 128.13 (C-18) ppm.

7.10.6 Herstellung von Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) copoly-126 n = 7.5, m = 7.5



Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) **copoly-126**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 42.5 mg (200 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 363 mg (200 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.550$ mmol/g), 39.1 μ l (240 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 723 mg (1.5 mmol, 7.5 Äq.) PB6PPyMA **118** und 496 mg (1.5 mmol, 7.5 Äq.) TrMA **23** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 18 h Reaktionszeit erhält man 122 mg ML, 440 mg BHL und 834 mg BHU als farblosen Feststoff. Da die BHU sich nicht vollständig lösen lässt werden 700 mg der Fraktion erneut in 70 ml DCM im Ultraschall gequollen und aus 150 ml Benzol / Hexan = 1 : 1 ausgefällt. Man erhält 570 mg (54%, berechnet auf die umgefällte Masse) mäßig lösliches Polymer **copoly-126**. Da das Polymer nicht klar zu lösen war wurde auf die Aufnahme des Drehwertes verzichtet. [HT-496]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 20 mg PMMA **poly-52** und 5 mg des organischen Extraktes. [HT-497]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 78, PDI = 1.28.

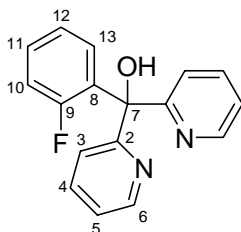
[**118**] / [**23**]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 46.8 : 53.2

7.10.7 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit PB6PPyMA **118** und Poly-(PB6PPyMA-co-TrMA) **copoly-126** siehe Tabelle 5-1, S. 80 [HT-492, HT-500, HT-501, HT-516, HT-517, HT-518, HT-519, HT-520, HT-521] sowie Tabelle 5-2, S. 88 [HT-539, HT-540, HT-541].

7.11 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.11.1 Herstellung von 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2FB2PyMeOH) **137**



2FB2PyMeOH **137**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden 1.924 g (11 mmol, 1.1 Äq.) 2-Bromfluorbenzol **77** in 50 ml THF (abs.) gelöst und auf -100°C gekühlt. Zur Lösung werden 4.6 ml (11.5 mmol, 1.15 Äq.) *n*BuLi innerhalb von 30 min zugetropft und für 90 min bei -100°C gerührt, wobei die Lösung farblos bleibt. Anschließend werden 1.841 g (10 mmol, 1 Äq.) Bis-(2-pyridyl)keton **136**, gelöst in 10 ml THF (abs.), innerhalb von 30 min zugetropft und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 150 ml eisgekühlte 1 M H_2SO_4 gegossen und die organische Phase zweimal mit je 50 ml 1 M H_2SO_4 extrahiert. Nach Neutralisieren der vereinigten gelben schwefelsauren Phasen mit NaHCO_3 wird dreimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 2.64 g eines orangen Rohproduktes, das durch Flashchromatographie gereinigt wird (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA} = 0 : 1 : 0$, 200 ml; 1 : 2 : 0.03, 1600 ml). Man erhält 2.33 g (83%) Produkt **137** als farblosen Feststoff. [HT-295]

$R_F = 0.35$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$).

Schmp.: 112.3°C .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 6.949$ (,,t“d, 13-H), 6.986 (ddd, 10-H), 7.010 (br. s, OH), 7.019 (,,t“d, 12-H), 7.213 (ddd, 5- H_2), 7.266 (dddd, 11-H), 7.696 (ddd, 4- H_2), 7.771 (d,,t“, 3- H_2), 8.551 (ddd, 6- H_2) ppm.

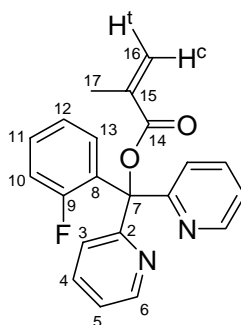
$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.4$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{10,11} = 8.1$, $J_{10,12} = 1.2$, $J_{10,\text{F}} = 11.4$, $J_{11,12} = 7.4$, $J_{11,13} = 1.8$, $J_{11,\text{F}} = 4.9$, $J_{12,13} = 7.8$, $J_{13,\text{F}} = 7.8$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 79.25 (C-7), 116.50 (d, C-10), 122.56 (C-5), 122.70 (d, C-3), 123.64 (d, C-12), 129.67 (d, C-13), 129.83 (d, C-11), 133.75 (d, C-8), 136.83 (C-4), 147.68 (C-6), 161.18 (d, C-9), 162.30 (C-2) ppm.

$J_{3,\text{F}} = 1.7$, $J_{8,\text{F}} = 11.1$, $J_{9,\text{F}} = 251.4$, $J_{10,\text{F}} = 22.4$, $J_{11,\text{F}} = 8.6$, $J_{12,\text{F}} = 3.5$, $J_{13,\text{F}} = 3.3$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 280.10265
gef.: 280.1012 ± 0.003

7.11.2 Herstellung von 2-Fluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2FB2PyMA) **134**



2FB2PyMA **134**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 688 mg (17.15 mmol, 2.1 Äq.) Kaliumhydrid in 20 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 2.253 g (8.04 mmol, 1 Äq.) 2FB2PyMeOH **137** in 25 ml THF (abs.) hinzugegeben. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die grün-braune Lösung noch 1 h und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 2.4 ml (24.62 mmol, 3 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** rasch zugegeben. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 30 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeengt und flashchromatographisch (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 0 : 1$, 200 ml; $1 : 3$, 800 ml; $1 : 1$, 1200 ml) getrennt. Man erhält 1.91 g (68%) Produkt **134** als farblosen Feststoff. [HT-299]

$R_F = 0.20$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$).

Schmp.: 123.5 – 124.5°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.031 (dd, 17- H_3), 5.650 („qui“, 16- H^t), 6.308 (dq, 16- H^c), 6.944 (ddd, 10-H), 7.117 („t“d, 12-H), 7.133 (ddd, 5- H_2), 7.283 (dddd, 11-H), 7.604 („t“d, 13-H), 7.652 (ddd, 4- H_2), 7.703 (ddd, 3- H_2), 8.542 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.3$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.1$, $J_{10,12} = 1.2$, $J_{10,\text{F}} = 11.4$, $J_{11,12} = 7.4$, $J_{11,13} = 1.8$, $J_{11,\text{F}} = 4.9$, $J_{12,13} = 7.8$, $J_{13,\text{F}} = 7.8$, $J_{16^t,16^c} = 1.5$, $J_{16^t,17} = 1.5$, $J_{16^c,17} = 1$ Hz.

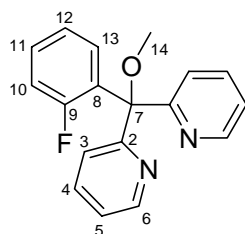
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.66 (C-17), 87.26 (C-7), 116.25 (d, C-10), 122.20 (C-5), 122.40 (C-3), 123.20 (d, C-12), 126.19 (C-16), 129.60 (C-8), 130.12 (d, C-11), 131.64 (d, C-13), 136.19 (C-4), 137.06 (C-15), 148.74 (C-6), 159.77 (C-2), 160.54 (d, C-9), 165.67 (C-14) ppm.

$J_{9,\text{F}} = 250.5$, $J_{10,\text{F}} = 22.7$, $J_{11,\text{F}} = 8.8$, $J_{12,\text{F}} = 3.3$, $J_{13,\text{F}} = 2.8$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 348.1274
gef.: 348.12598 \pm 0.002

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{O}_2$ (348.37) ber.: C 72.40 H 4.92 N 8.04
gef.: C 72.09 H 4.88 N 8.07

7.11.3 Herstellung von 2FB2PyMeOMe **193**



2FB2PyMeOMe **193**

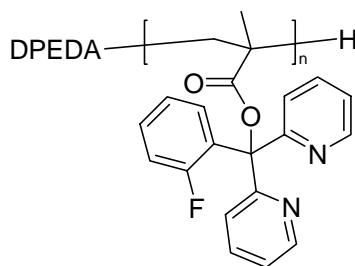
Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 60 mg (0.172 mmol) 2FB2PyMA **134** verwendet. Man erhält 73 mg **193** als Rohprodukt. [HT-473]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.272 (d, 14- H_3), 6.90 – 7.06, 7.10 – 7.17 (m, 10-H, 12-H), 7.213 (ddd, 5- H_2), 7.25 – 7.34 (m, 11-H), 7.479 („t“d, 13-H), 7.63 – 7.74 (m, 3- H_2 , 4- H_2), 8.587 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,5} = 1.6$, $J_{3,6} = 1.1$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{14,\text{F}} = 0.6$ Hz.

7.11.4 Polymerisationsversuche

7.11.4.1 Homopolymerisation unter Standardbedingungen

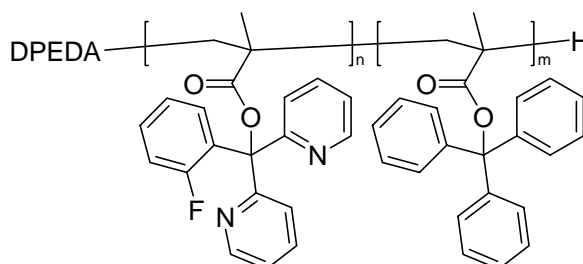


Poly-(2FB2PyMA) **poly-134**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 11.9 mg (60 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 28.2 mg (60 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.127$ mmol/g), 11.7 μ l (70 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 292 mg (0.84 mmol, 15 Äq.) 2FB2PyMA **134** in 13 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 66 h Reaktionszeit erhält man 330 mg ML, bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **134** (quant.). [HT-145]

7.11.4.2 Herstellung von Poly-(2FB2PyMA-co-TrMA) copoly-139

$$n = 7.5, m = 7.5$$



Poly-(2FB2PyMA-co-TrMA) **copoly-139**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 39.7 mg (187 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 245.4 mg (187 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.762$ mmol/g), 36.6 μ l (224 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 489 mg (1.40 mmol, 7.5 Äq.) 2FB2PyMA **134** und 461 mg (1.40 mmol, 7.5 Äq.) TrMA **23** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit erhält man 255 mg ML, größtenteils bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **134**. Die MU wird in wenig THF aufgeschlämmt, wobei sich nicht alles löst. Man erhält 115 mg BHL als gelben Feststoff und 696 mg (70%) **copoly-139** in der BHU als farblosen Feststoff, der sich nicht mehr lösen lässt. [HT-333]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 12 mg PMMA **poly-52** und 9 mg des organischen Extraktes. [HT-337]

Taktizität: 80% *mm*.

GPC: DP = 24, PDI = 1.27.

[134] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0

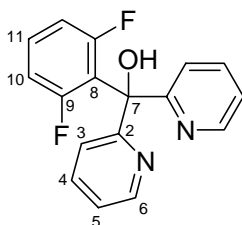
gef.: 28.5 : 71.5

7.11.5 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 2FB2PyMA **134** siehe Tabelle 5-3, S. 90. [HT-303, HT-450]

7.12 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.12.1 Herstellung von 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2,6FB2PyMeOH) **138**



2,6FB2PyMeOH **138**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden 2.12 g (11 mmol, 1.1 Äq.) 1-Brom-2,6-difluorbenzol **89** in 50 ml THF (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 4.6 ml (11.5 mmol, 1.15 Äq.) *n*BuLi innerhalb von 30 min zugetropft und für 90 min bei -78°C gerührt, wobei die Lösung farblos bleibt. Anschließend werden 1.84 g (10 mmol, 1 Äq.) Bis-(2-pyridyl)keton **136**, gelöst in 25 ml THF (abs.), innerhalb von 30 min zugetropft und die Reaktion für 4 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird die grüne Mischung auf 100 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 3.093 g Rohprodukt, das durch Flashchromatographie gereinigt wird (115 g Kieselgel, Et₂O/PE = 0 : 1, 200 ml; 1 : 4, 800 ml; 1 : 2, 600 ml). Man erhält 2.17 g (73%) Produkt **138** als farblosen Feststoff. [HT-293]

R_F = 0.18 (Et₂O/PE = 1 : 2).

Schmp.: 106.3 – 108.5°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 6.776 (dd, 10- H_2), 7.186 (ddd, 5- H_2), 7.217 (tt, 11-H), 7.660 (ddd, 4- H_2), 7.839 (ddd, 3- H_2), 8.519 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{10,11} = 8.4$, $J_{10,\text{F}} = 9.6$, $J_{11,\text{F}} = 6.0$ Hz.

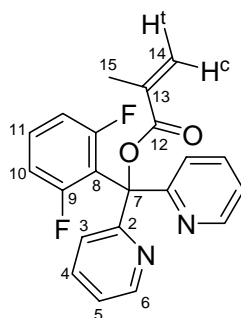
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 77.32 (C-7), 112.45 (dd, C-10), 121.66 (C-3), 122.31 (t, C-8), 122.44 (C-5), 129.75 (t, C-11), 136.83 (C-4), 147.35 (C-6), 161.49 (dd, C-9), 162.55 (C-2) ppm.

$J_{8,\text{F}} = 14.1$, $J_{9,\text{F}} = 251.4$, $J_{9,\text{F}'} = 8.0$, $J_{10,\text{F}} = 21.9$, $J_{10,\text{F}'} = 5.5$, $J_{11,\text{F}} = 11.4$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 298.0918
gef.: 298.09021 \pm 0.002

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ (298.29)	ber.:	C 68.45	H 4.05	N 9.39
	gef.:	C 68.47	H 4.20	N 9.26

7.12.2 Herstellung von 2,6-Difluorphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2,6FB2PyMA) **135**



2,6FB2PyMA **135**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 849 mg (21.17 mmol, 3.3 Äq.) Kaliumhydrid in 20 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.93 g (6.46 mmol, 1 Äq.) 2,6FB2PyMeOH **138** in 25 ml THF (abs.) hinzugeotropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellgelbe Lösung noch 1 h und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 2 ml (20.12 mmol, 3.1 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** rasch zugetropft. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 30 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und flashchromato-

graphisch (115 g Kieselgel, Et₂O/PE = 0 : 1, 200 ml; 1 : 3, 800 ml; 1 : 1, 800 ml) getrennt. Man erhält 0.97 g (41%) Produkt **135** als farblosen Feststoff. [HT-300]

R_F = 0.17 (Et₂O/PE = 1 : 2, gelb mit Ninhydrin).

Schmp.: 146.2°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.072 (dd, 15-H₃), 5.687 („qui“, 14-H^t), 6.341 (dq, 14-H^c), 6.825 (dd, 10-H₂), 7.135 (ddd, 5-H₂), 7.282 (tt, 11-H), 7.638 (ddd, 4-H₂), 7.667 (ddd, 3-H₂), 8.522 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.4$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.1$, $J_{4,6} = 1.7$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.3$, $J_{10,F} = 9.9$, $J_{11,F} = 5.9$, $J_{14^t,14^c} = 1.5$, $J_{14^t,15} = 1.5$, $J_{14^c,15} = 1$ Hz.

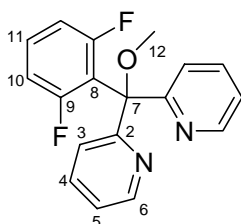
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.75 (C-15), 85.33 (C-7), 112.38 (br. d, C-10), 118.55 (t, C-8), 121.70 (C-3), 122.27 (C-5), 126.43 (C-14), 130.48 (t, C-11), 136.39 (C-4), 136.95 (C-13), 148.33 (C-6), 161.67 (dd, C-9), 162.50 (C-2), 165.67 (C-12) ppm.

$J_{8,F} = 14.1$, $J_{9,F} = 253.4$, $J_{9,F'} = 7.3$, $J_{10,F} = 27.4$, $J_{11,F} = 11.4$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber.: 366.118
gef.: 366.1172 ± 0.002

C₂₁H₁₆F₂N₂O₂ (366.36)	ber.:	C 68.85	H 4.40	N 7.65
	gef.:	C 68.94	H 4.59	N 7.39

7.12.3 Herstellung von 2,6FB2PyMeOMe **194**



2,6FB2PyMeOMe **194**

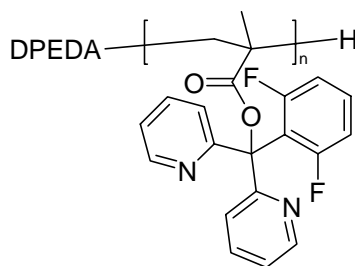
Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 60 mg (0.164 mmol) 2,6FB2PyMA **135** verwendet. Man erhält 20 mg **194** als Rohprodukt. [HT-310]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.466 (br. s, 12-H₃), 6.858 (dd, 10-H₂), 7.071 (ddd, 5-H₂), 7.22 – 7.55 (m, 11-H), 7.622 (ddd, 4-H₂), 7.744 (d, „t“, 3-H₂), 8.529 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.1$, $J_{4,5} = 7.2$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.4$, $J_{10,F} = 9.7$ Hz.

7.12.4 Polymerisationsversuche

7.12.4.1 Homopolymerisation unter Standardbedingungen

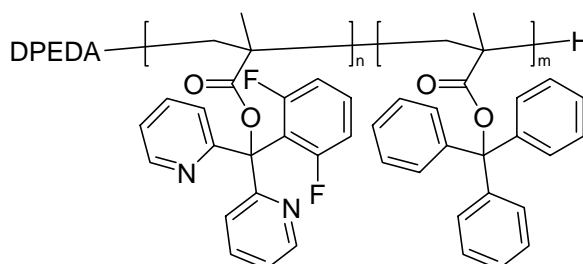


Poly-(2,6FB2PyMA) **poly-135**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 15.5 mg (70 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 29.7 mg (70 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 2.358$ mmol/g), 13.7 μ l (84 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40** und 400 mg (1.09 mmol, 15 Äq.) 2,6FB2PyMA **135** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 66 h Reaktionszeit erhält man 567 mg ML, bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **135** (quant.) sowie Verunreinigungen. [HT-110]

7.12.4.2 Herstellung von Poly-(2,6FB2PyMA-co-TrMA) copoly-140

n = 10, m = 10



Poly-(2,6FB2PyMA-co-TrMA) **copoly-140**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 25.5 mg (120 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 192 mg (120 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.625$ mmol/g), 23.4 μ l (144 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 440 mg (1.2 mmol, 10 Äq.) 2,6FB2PyMA **135** und 394 mg (1.2 mmol, 10 Äq.) TrMA **23** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit erhält man 539 mg ML, größtenteils bestehend aus nicht umgesetztem Monomer **135**. Die MU wird in wenig THF aufgeschlämmt, wobei sich nicht alles löst. Man erhält 189 mg BHL als gelben Feststoff und 203 mg (27%) **copoly-140** in der BHU als farblosen Feststoff, der sich nicht mehr lösen lässt. [HT-305]

Die Umesterung von 40 mg BHU-Polymer liefert 8 mg PMMA **poly-52** und 20 mg des organischen Extraktes. [HT-309]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 22, PDI = 1.15.

[135] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0

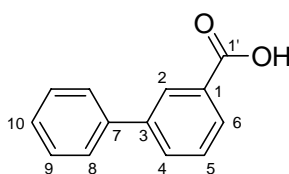
gef.: 24.8 : 75.2

7.12.5 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 2,6FB2PyMA **135** siehe Tabelle 5-3, S. 90. [HT-303, HT-450]

7.13 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.13.1 Herstellung von 3-Phenylbenzoesäure **144**



3-Phenylbenzoesäure **144**

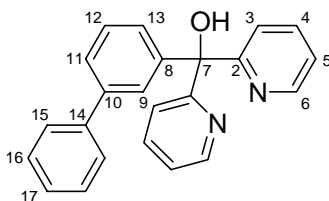
Nach einer Literaturvorschrift^[77] werden in einem mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 3.02 g (15 mmol, 1 Äq.) 3-Brombenzoesäure **143**, 1.39 g (4.05 mmol, 0.27 Äq.) Natriumtetraphenylborat, 33.7 mg (0.15 mmol, 0.01 Äq.) Pd(OAc)₂ und 2.019 g (19.05 mmol, 1.27 Äq.) Na₂CO₃ in 60 ml entgastem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min fällt ein schwarzer Feststoff aus, und die DC-Kontrolle zeigt vollständigen Umsatz. Zur Aufarbeitung wird auf 80 ml 1 M HCl mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels der vereinigten organischen Phasen im Vakuum erhält man 2.81 g (94%, Lit.:^[77] 99%) Produkt **144** als farblosen Feststoff. [HT-400]

R_F = 0.48 (EtOAc/PE/AcOH = 1 : 1 : 0.02).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.390 (tt, 10-H), 7.44 – 7.51 (m, 8-H₂), 7.556 (,,t“d, 5-H), 7.61 – 7.67 (m, 9-H₂), 7.847 (ddd, 4-H), 8.114 (ddd, 6-H), 8.373 (,,t“d, 2-H), 11.594 (br. s, OH) ppm.

$J_{2,4} = 1.8$, $J_{2,5} = 0.4$, $J_{2,6} = 1.8$, $J_{4,5} = 7.8$, $J_{4,6} = 1.2$, $J_{5,6} = 7.8$, $J_{8,10} = 1.4$, $J_{9,10} = 6.3$ Hz.

7.13.2 Herstellung von 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3BiPB2PyMeOH) **147**

3BiPB2PyMeOH **147**

In Anlehnung an die Literatur^[89] werden in einem ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum 2.68 g (13.495 mmol, 1 Äq.) 3-Phenylbenzoesäure **144** in 135 ml DCM (abs.) gelöst und mit 1.713 g (13.495 mmol, 1 Äq.) Oxalylchlorid sowie 325 µl DMF versetzt, wobei man eine Gasentwicklung erkennt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rohe 3-Phenylbenzoylchlorid **145** direkt weiter umgesetzt. Hierzu löst man in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Magnetührstäbchen 5.00 g (31.61 mmol, 2.1 Äq.) 2-Bropmyridin **146** in 40 ml Et₂O (abs.), kühlt auf -78°C ab und tropft langsam 12.95 ml (32.36 mmol, 2.15 Äq.) *n*BuLi zu, wobei sich die Mischung braun färbt. Zur Lösung wird eine Lösung des 3-Phenylbenzoylchlorids **145** in 25 ml THF (abs.) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h gießt man auf 100 ml 1 M H₂SO₄, extrahiert zweimal mit je 50 ml 1 M H₂SO₄ und neutralisiert die vereinigten schwefelsauren Phasen mit NaHCO₃. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Et₂O werden die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Flashchromatographische Reinigung (400 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 0 : 1 : 0, 500 ml; 1 : 5 : 0.12, 3100 ml; 1 : 3 : 0.08, 1000 ml) liefert 2.37 g (42% über 2 Stufen) Produkt **147** als blassgelbes Öl. [HT-402-404]

R_F (**145**) = 0.68 (EtOAc/PE/AcOH = 1 : 1 : 0.02).

R_F (**147**) = 0.35 (Et₂O/PE = 2 : 1).

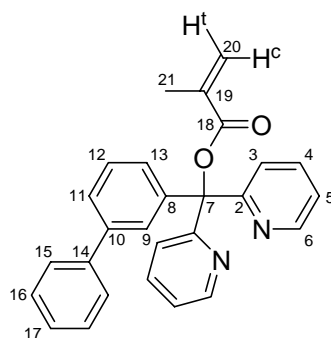
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.960 (br. s, OH), 7.190 (ddd, 5-H₂), 7.24 – 7.31 (m, 13-H, 17-H), 7.33 – 7.39 (m, 12-H, 16-H₂), 7.46 – 7.51 (m, 11-H, 15-H₂), 7.546 („t“, 9-H), 7.687 (ddd, 4-H₂), 7.841 (d, „t“, 3-H₂), 8.544 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 80.65 (C-7), 122.42 (C-5), 123.23 (C-3), 126.37 (C-11), 126.90 (C-9), 126.99 (C-13), 127.27 (C-17), 127.38 (C-15), 128.50 (C-12), 128.75 (C-16), 136.68 (C-4), 141.07 (C-10), 141.47 (C-14), 146.84 (C-8), 147.58 (C-6), 163.21 (C-2) ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.4)	ber.:	C 81.63	H 5.36	N 8.28
	gef.:	C 81.60	H 5.40	N 8.36

7.13.3 Herstellung von 3-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-methacrylat (3BiPB2PyMA) **141**



3BiPB2PyMA **141**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 469 mg (11.69 mmol, 2.3 Äq.) Kaliumhydrid in 100 ml THF (abs.) gelöst, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.73 g (5.11 mmol, 1 Äq.) 3BiPB2PyMeOH **147** in 20 ml THF (abs.) innerhalb von 30 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 2 h bei ca. 40°C und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 1.5 ml (15.32 mmol, 3 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 5 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$, 1600 ml) gereinigt. Man erhält 1.18 g (57%) des Methacrylats **141** als farblosen Schaum. [HT-428]

$R_F = 0.12$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.061 (dd, 21- H_3), 5.679 („qui“, 20- H^t), 6.347 (dq, 20- H^c), 7.151 (ddd, 5- H_2), 7.299 (tt, 17-H), 7.35 – 7.40 (m, 12-H, 16- H_2), 7.426 (ddd, 13-H),

7.463 (ddd, 11-H), 7.48 – 7.50 (m, 15-H₂), 7.680 (ddd, 4-H₂), 7.704 („t“d, 9-H), 7.795 (d, „t“, 3-H₂), 8.563 (ddd, 6-H₂) ppm.

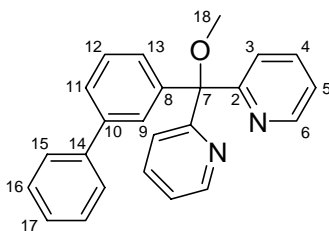
$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.0$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{9,11} = 1.9$, $J_{9,12} = 0.4$, $J_{9,11} = 1.9$, $J_{11,12} = 7.6$, $J_{11,13} = 1.2$, $J_{12,13} = 7.9$, $J_{15,17} = 1.3$, $J_{16,17} = 6.7$, $J_{20^t,20^c} = 1.5$, $J_{20^t,21} = 1.5$, $J_{20^c,21} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 18.76$ (C-21), 89.13 (C-7), 122.18 (C-5), 123.14 (C-3), 126.19 (C-20), 126.51 (C-11), 127.30, 127.31, 127.37, 127.44 (C-9, C-13, C-15, C-17), 128.30 (C-12), 128.79 (C-16), 136.13 (C-4), 137.19 (C-19), 140.76 (C-10), 141.38 (C-14), 143.00 (C-8), 148.82 (C-6), 160.95 (C-2), 165.67 (C-18) ppm.

C₂₇H₂₂N₂O₂ (406.48)	ber.:	C 79.78	H 5.46	N 6.89
	gef.:	C 79.40	H 5.53	N 6.91

EI-MS (hochaufgelöst): <i>m/z</i>	ber.:	406.1681
	gef.:	406.17059 ± 0.003

7.13.4 Herstellung von 3BiPB2PyMeOMe **195**



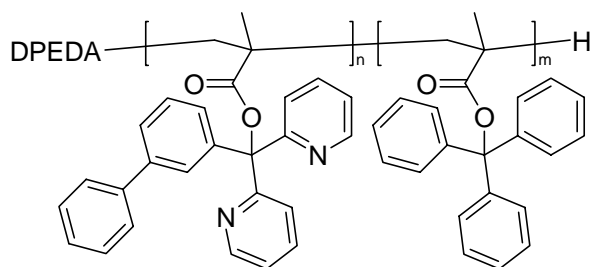
3BiPB2PyMeOMe **195**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 40 mg (0.10 mmol) 3BiPB2PyMA **141** verwendet. Man erhält 32 mg **195** als Rohprodukt. [HT-438]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 3.225$ (s, 18-H₃), 7.121 (ddd, 5-H₂), 7.24 – 7.41 (m, 12-H, 16-H₂, 17-H), 7.42 – 7.59 (m, 11-H, 13-H, 15-H₂), 7.60 – 7.70 (m, 4-H₂), 7.774 („t“d, 9-H), 7.87 – 7.86 (m, 3-H₂), 8.593 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,5} = 1.8$, $J_{3,6} = 1.1$, $J_{4,5} = 6.9$, $J_{4,6} = 1.7$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{9,11} = 1.9$, $J_{9,12} = 0.4$, $J_{9,11} = 1.9$ Hz.

7.13.5 Herstellung von Poly-(3BiPB2PyMA-co-TrMA) copoly-148 n = 7.5, m = 7.5



Poly-(3BiPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-148**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 25.5 mg (120 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 172.3 mg (120 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.697$ mmol/g), 23.5 μ l (144 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 366 mg (900 μ mol, 7.5 Äq.) 3BiPB2PyMA **141** und 296 mg (900 μ mol, 7.5 Äq.) TrMA **23** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 17 h Reaktionszeit erhält man 58 mg ML, 70 mg BHL als gelben Feststoff und 481 mg (70%) **copoly-148** in der BHU als farblosen Feststoff. [HT-439]

Die Umesterung von 50 mg BHU-Polymer liefert 17 mg PMMA **poly-52** und 24 mg des organischen Extraktes. [HT-441]

Taktizität: 90% *mm*.

GPC: DP = 52, PDI = 1.14.

[141] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 46.7 : 53.3

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

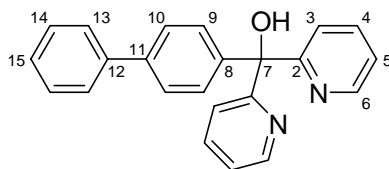
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	+ 321
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	+ 335
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	+ 385
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	+ 727
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	+ 1325

7.13.6 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 3BiPB2PyMA **141** und Poly-(3BiPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-148** siehe Tabelle 5-4, S. 94. [HT-434, HT-435, HT-443, HT-444, HT-445, HT-448, HT-452, HT-453]

7.14 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.14.1 Herstellung von 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (4BiPB2PyMeOH) **150**



4BiPB2PyMeOH **150**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden bei -78°C 21.4 ml (53.75 mmol, 2.15 Äq.) *n*BuLi in 100 ml THF (abs.) vorgelegt. Anschließend tropft man eine Lösung von 8.30 g (52.5 mmol, 2.15 Äq.) frisch destilliertem 2-Brompyridin **146** in 50 ml THF (abs.) hinzu. Nach 30 min ist der Brom-Lithium-Austausch vollständig (DC-Kontrolle) und die Reaktionsmischung hat sich rotbraun verfärbt. Innerhalb von 30 min wird eine Lösung von 5.42 g (25 mmol, 1 Äq.) 4-Phenylbenzoylchlorid **149** in 50 ml THF (abs.) zugetropft und die Reaktion unter DC-Kontrolle für 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 400 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 100 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit je 60 ml 1 M H_2SO_4 extrahiert, das Extrakt mit NaHCO_3 neutralisiert und dreimal mit je 60 ml Et_2O extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl -Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen am Rotationsverdampfer wird das Produkt mit Hilfe einer Kieselgelfritte gereinigt ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 0 : 1, 400 \text{ ml}; 1 : 1, 1000 \text{ ml}$). Man erhält 4.86 g (57%) Produkt **150** als farblosen Feststoff. [HT-164]

$R_F = 0.18$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$).

Schmp.: $103.0 - 104.8^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 6.942$ (br. s, OH), 7.214 (ddd, 5- H_2), 7.29 – 7.33 (m, 15-H), 7.34 – 7.37 (m, 9- H_2), 7.38 – 7.42 (m, 14- H_2), 7.49 – 7.52 (m, 10- H_2), 7.53 – 7.56 (m, 13- H_2), 7.712 (ddd, 4- H_2), 7.854 (d, t, 3- H_2), 8.564 (ddd, 6- H_2) ppm.

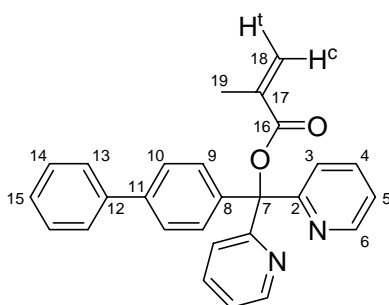
$J_{3,4} = 8.0, J_{3,5} = 1.2, J_{3,6} = 1.0, J_{4,5} = 7.5, J_{4,6} = 1.8, J_{5,6} = 4.9 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 80.52 (C-7), 122.47 (C-5), 123.24 (C-3), 126.97 (C-10), 127.28 (C-13), 127.35 (C-15), 128.40 (C-9), 128.84 (C-14), 136.80 (C-4), 140.34 (C-11), 141.04 (C-12), 145.39 (C-8), 147.58 (C-6), 163.21 (C-2) ppm.

ESI-MS (CHCl_3 , CH_3OH): m/z (%) 361.0 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 321.0 (81, $[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.4)	ber.:	C 81.63	H 5.36	N 8.28
	gef.:	C 81.44	H 5.38	N 8.19

7.14.2 Herstellung von 4-Biphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-methacrylat (**4BiPB2PyMA** **142**)



4BiPB2PyMA 142

In einem ausgeheizten und tarierten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 385 mg (9.6 mmol, 3.2 Äq.) Kaliumhydrid in 10 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.0 g (2.96 mmol, 1 Äq.) **4BiPB2PyMeOH 150** in 15 ml THF (abs.) innerhalb 1 h hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 3 h bei 40°C und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 1.15 ml (11.82 mmol, 4 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 500 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und flashchromatographisch (49 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1 : 3$, 1000 ml; $1 : 1$, 1000 ml) getrennt. Man erhält 985 mg (82%) Produkt **142** als farblosen Schaum. [HT-437]

Aus der Elutionslösung eines weiteren Ansatzes werden Einkristalle gewonnen, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. [HT-143]

$R_F = 0.10$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 2 : 1$, gelb mit Ninhydrin).

Schmp.: 145.3°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.060 (dd, 19-H₃), 5.681 („qui“, 18-H^t), 6.350 (dq, 18-H^c), 7.143 (ddd, 5-H₂), 7.303 (tt, 15-H), 7.37 – 7.41 (m, 14-H₂), 7.49 – 7.56 (m, 9-H₂, 10-H₂, 13-H₂), 7.679 (ddd, 4-H₂), 7.794 (d, „t“, 3-H₂), 8.567 (ddd, 6-H₂) ppm.

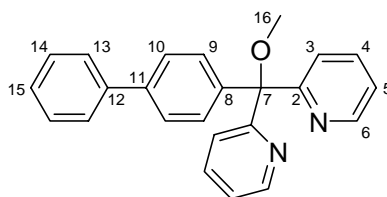
$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.1$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.6$, $J_{4,6} = 1.9$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{13,15} = 1.9$, $J_{14,15} = 7.3$, $J_{18^t,18^c} = 1.6$, $J_{18^t,19} = 1.6$, $J_{18^c,19} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.74 (C-19), 88.98 (C-7), 122.16 (C-5), 123.04 (C-3), 126.18 (C-18), 126.97, 127.23, 128.74, 128.78 (C-9, C-10, C-14, C-13), 127.38 (C-15), 136.14 (C-4), 137.18 (C-17), 140.34, 141.04, 145.39 (C-8, C-11, C-12), 148.82 (C-6), 161.01 (C-2), 165.65 (C-16) ppm.

C₂₇H₂₂N₂O₂ (406.48) ber.: C 79.78 H 5.46 N 6.89

 gef.: C 79.74 H 5.44 N 6.93

7.14.3 Herstellung von 4BiPB2PyMeOMe **196**



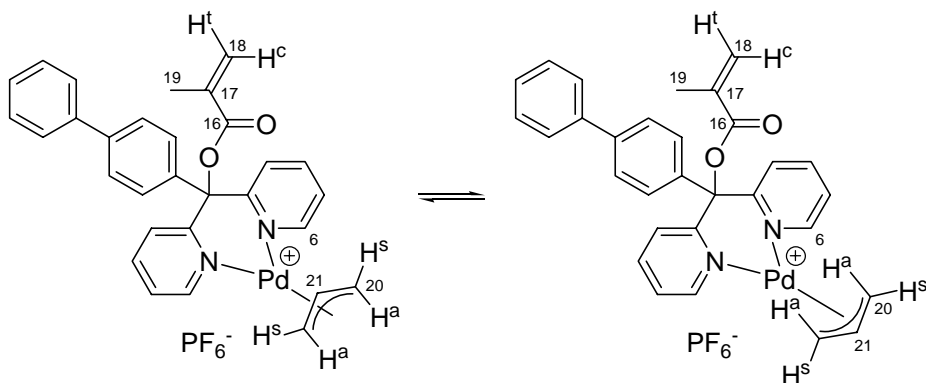
4BiPB2PyMeOMe **196**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 56 mg (0.138 mmol) 4BiPB2PyMA **142** verwendet. Man erhält 137 mg **196** als Rohprodukt. [HT-226]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.227 (s, 16-H₃), 7.12 – 7.21, 7.28 – 7.46, 7.51 – 7.62, 7.66 – 7.73 (m, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H), 8.618 (d, „t“, 6-H₂) ppm.

$J_{3,6} = 1.3$, $J_{4,6} = 1.3$, $J_{5,6} = 4.9$ Hz.

7.14.4 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{BiPB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **151**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{BiPB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **151**

Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 81 mg (200 μmol , 1 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** eingesetzt. Im EXSY-Spektrum kann man eindeutig zwei Spezies erkennen, die miteinander austauschen. Die entscheidenden NMR-Signale sind zugeordnet. [HT-146]

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 71%-Isomer): δ = 2.033 (d, 20- H^{a}_2), 2.061 (s, 19- H_3), 3.912 (d, 20- H^{s}_2), 5.868 (br. s, 18- H^{t}), 5.880 (tt, 21-H), 6.392 (br. s, 18- H^{c}), 8.559 (d, 6- H_2) ppm.

$J_{5,6} = 5.1$, $J_{20^{\text{a}},21} = 12.3$, $J_{20^{\text{s}},21} = 6.8$ Hz.

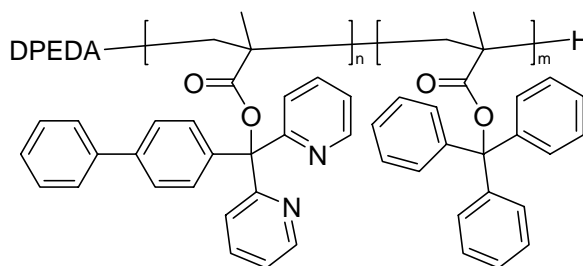
^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 71%-Isomer): δ = 18.50 (C-19), 61.68 (C-20), 116.95 (C-21), 128.47 (C-18), 135.72 (C-17), 153.52 (C-6), 164.31 (C-16) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 29%-Isomer): δ = 2.036 (s, 19- H_3), 3.168 (d, 20- H^{a}_2), 3.830 (d, 20- H^{s}_2), 4.386 (tt, 21-H), 5.840 (br. s, 18- H^{t}), 6.352 (br. s, 18- H^{c}), 8.789 (d, 6- H_2) ppm.

$J_{5,6} = 4.9$, $J_{20^{\text{a}},21} = 12.3$, $J_{20^{\text{s}},21} = 6.9$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 29%-Isomer): δ = 18.56 (C-19), 63.99 (C-20), 119.69 (C-21), 128.46 (C-18), 135.64 (C-17), 153.45 (C-6), 164.14 (C-16) ppm.

7.14.5 Statistische Copolymerisation mit TrMA 23



Poly-(4BiPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-152**

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 25.5 mg (120 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 232.7 mg (120 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.514 \text{ mmol/g}$), 23.5 μl (144 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 394 mg (1.2 mmol, 10 Äq.) TrMA **23** und 454.1 mg (1.17 mmol, 11.7 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 12 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Zusätzlich werden der Monomermischung vor dem Lyophilisieren 50 mg (1.2 mmol, 10 Äq.) wasserfreies LiCl zugesetzt. Nach 48 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das nur noch aufgeschlämmt werden kann. Man erhält 135 mg (15%) Polymer, das sich nicht mehr lösen lässt. Die Bestimmung der analytischen Daten gelang nicht. [HT-154]

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 21.2 mg (100 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 153.4 mg (100 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.649 \text{ mmol/g}$), 19.5 μl (120 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 328.4 mg (1 mmol, 10 Äq.) TrMA **23** und 406.5 mg (1 mmol, 10 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 72 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich nicht in THF, DCM, Toluol oder Benzol lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 89 mg ML, 114 mg BHL sowie 710 mg (94%) BHU. Die Bestimmung der analytischen Daten gelang nicht. [HT-199]

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 22.3 mg (105 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 190.8 mg (105 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.550 \text{ mmol/g}$), 20.5 μl (126 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 258.6 mg (788 μmol , 7.5 Äq.) TrMA **23** und 320.1 mg (788 μmol , 7.5 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 18 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich weder in THF noch in DCM lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 12 mg ML, 216 mg BHL sowie 374 mg (62%) BHU. Wegen der Unlöslichkeit wurde auf eine Bestimmung des Drehwertes verzichtet. [HT-495]

Die Umesterung von 40 mg BHU-Polymer liefert 9 mg PMMA **poly-52** und 94 mg des organischen Extraktes mit vielen Verunreinigungen. [HT-498]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 52, PDI = 1.20.

[142] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 54.1 : 45.9

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 21.2 mg (100 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 168.8 mg (100 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.592 \text{ mmol/g}$), 19.5 μl (120 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 246.3 mg (750 μmol , 7.5 Äq.) TrMA **23** und 304.9 mg (750 μmol , 7.5 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich weder in THF noch in DCM lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 91 mg ML, 54 mg BHL sowie 528 mg (92%) BHU. Wegen der Unlöslichkeit wurde auf eine Bestimmung des Drehwertes verzichtet. [HT-228]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 9 mg PMMA **poly-52** und 27 mg des organischen Extraktes. [HT-230, HT-277]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 93, PDI = 1.47.

[142] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 56.8 : 43.2

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 21.2 mg (100 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 168.8 mg (100 μmol , 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.592 \text{ mmol/g}$), 19.5 μl (120 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 246.3 mg (750 μmol , 7.5 Äq.) TrMA **23** und 304.9 mg (750 μmol , 7.5 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 40 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich weder in THF noch in DCM lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 324 mg ML, 89 mg BHL sowie 313 mg (55%) BHU. Wegen der Unlöslichkeit wurde auf eine Bestimmung des Drehwertes verzichtet. [HT-229]

Die Umesterung von 52 mg BHU-Polymer liefert 42 mg PMMA **poly-52** und 37 mg des organischen Extraktes. [HT-231, HT-278]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 80, PDI = 1.40.

[142] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 50.0 : 50.0

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 42.5 mg (200 µmol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 398.4 mg (200 µmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.50198$ mmol/g), 39.0 µl (240 µmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 494.2 mg (1.50 mmol, 7.5 Äq.) TrMA **23** und 608.8 mg (1.50 mmol, 7.5 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 65 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich weder in THF noch in DCM lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 108 mg ML, 168 mg BHL sowie 948 mg (83%) BHU. Wegen der Unlöslichkeit wurde auf eine Bestimmung des Drehwertes verzichtet. [HT-224]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 28 mg PMMA **poly-52** und 67 mg des organischen Extraktes. [HT-227, HT-276]

Taktizität: 90% *mm*.

GPC: DP = 75, PDI = 1.36.

[142] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 51.5 : 48.5

Zur Copolymerisation nach AAV 7.2.1 werden 31.8 mg (150 µmol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 219.0 mg (150 µmol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.685$ mmol/g), 29.4 µl (180 µmol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 246.3 mg (750 µmol, 5 Äq.) TrMA **23** und 304.9 mg (750 µmol, 5 Äq.) 4BiPB2PyMA **142** in 15 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit erhält man in der MU ein Polymer, das sich weder in THF noch in DCM lösen lässt. Eine Aufschlammung in DCM wird auf Benzol / Hexan = 1 : 1 gegossen. Man erhält 606 mg ML, 99 mg BHL sowie 453 mg (78%) BHU. Wegen der Unlöslichkeit wurde auf eine Bestimmung des Drehwertes verzichtet. [HT-238]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 26 mg PMMA **poly-52** und 41 mg des organischen Extraktes. [HT-242]

Taktizität: 84% *mm*.

GPC: DP = 62, PDI = 1.27.

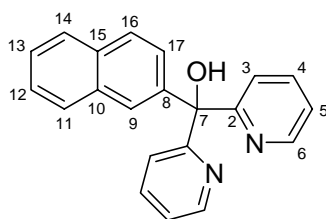
[142] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 50.0 : 50.0

7.14.6 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 4BiPB2PyMA **142** sowie Poly-(4BiPB2PyMA-*co*TrMA) **copoly-152** siehe Tabelle 5-6, S. 101. [HT-222, HT-243, HT-244, HT-245, HT-246, HT-247, HT-447]

7.15 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.15.1 Herstellung von 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methanol (2NaB2PyMeOH) **156**



2NaB2PyMeOH **156**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden 4.86 g (30.75 mmol, 2.05 Äq.) 2-Brompyridin **146** in 40 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 12.6 ml (31.5 mmol, 2.1 Äq.) *n*BuLi getropft, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach Rühren für 30 min werden 2.859 g (15 mmol, 1 Äq.) 2-Naphthoylechlorid **155**, gelöst in 25 ml THF (abs.), zugetropft und die Reaktion innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die braune Mischung auf 100 ml 1 M H₂SO₄ gegossen und die organische Phase zweimal mit 50 ml 1 M H₂SO₄ extrahiert. Die vereinigten schwefelsauren Phasen werden mit NaHCO₃ neutralisiert und dreimal mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 4.27 g braunes Rohprodukt, das durch Flashchromatographie (400 g Kieselgel, Et₂O/PE = 0 : 1, 500 ml; 1 : 1, 3000 ml) gereinigt

wird. Man erhält 2.82 g (60%) Produkt **156** als oranges Öl, das nach einigen Tagen erstarrt. [HT-384]

$R_F = 0.32$ (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 95°C.

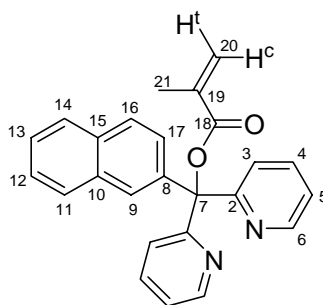
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.960 (br. s, OH), 7.201 (ddd, 5-H₂), 7.38 – 7.44 (m, 12-H, 13-H), 7.476 (dd, 17-H), 7.659 (br. d, 9-H), 7.686 (ddd, 4-H₂), 7.699 (br. dd, 11-H), 7.758 (br. d, 16-H), 7.770 (dd, 14-H), 7.825 (d, t, 3-H₂), 8.561 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.4$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{9,17} = 1.9$, $J_{11,12} = 6.9$, $J_{11,13} = 2.6$, $J_{12,14} = 2.3$, $J_{13,14} = 7.0$, $J_{16,17} = 8.7$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 80.82 (C-7), 122.45 (C-5), 123.35 (C-3), 126.02 (C-12), 126.16 (C-13), 126.33 (C-17), 126.63 (C-9), 127.56 (C-14), 127.92 (C-16), 128.55 (C-11), 132.79 (C-15), 133.01 (C-10), 137.69 (C-4), 143.68 (C-8), 147.63 (C-6), 163.18 (C-2) ppm.

C₂₁H₁₆N₂O (312.4)	ber.:	C 80.75	H 5.16	N 8.97
	gef.:	C 80.75	H 5.18	N 8.85

7.15.2 Herstellung von 2-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (2NaB2PyMA) **153**



2NaB2PyMA **153**

In einem ausgeheizten und tarierten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen und Septum werden 259 mg (6.46 mmol, 1.8 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.11 g (3.56 mmol, 1 Äq.) 2NaB2PyMeOH **156** in 15 ml THF (abs.) innerhalb von 8 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 3 h bei 40°C und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 1.0 ml (10.7 mmol, 3.0 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäure-

chlorid **26** zugetropft. Nach 1 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 70 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 300 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, nach Zugabe von ca. 5 ml Toluol am Rotationsverdampfer nicht ganz zur Trockne eingengt und flashchromatographisch (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA} = 1 : 2 : 0.06$, 1800 ml) getrennt. Man erhält 1.14 g (84%) Produkt **153** als farblosen Feststoff. [HT-406]

$R_F = 0.16$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 5 : 1$, gelb mit Ninhydrin).

Schmp.: 132.8 – 134.3°C.

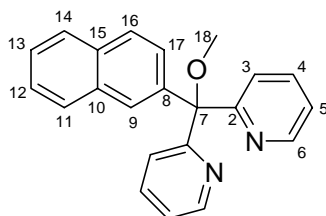
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.065$ (dd, 21- H_3), 5.691 („qui“, 20- H^t), 6.371 (dq, 20- H^e), 7.146 (ddd, 5- H_2), 7.39 – 7.45 (m, 12- H , 13 H), 7.550 (dd, 17- H), 7.675 (ddd, 4- H_2), 7.734 (br. d, 16- H), 7.74 – 7.78 (m, 11- H , 14- H), 7.808 (d, „t“, 3- H_2), 7.938 (br. d, 9- H), 8.566 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.1$, $J_{3,6} = 0.9$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{9,17} = 2.0$, $J_{16,17} = 8.7$, $J_{20^t,20^e} = 1.5$, $J_{20^t,21} = 1.5$, $J_{20^e,21} = 1$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.76$ (C-21), 89.24 (C-7), 122.18 (C-5), 123.28 (C-3), 126.18 (C-20), 126.04, 126.32, 126.38, 127.51, 127.53 (C-12, C-13, C-14, C-16, C-17), 127.32 (C-9), 128.76 (C-11), 132.70 (C-15), 132.90 (C-10), 136.11 (C-4), 137.22 (C-19), 140.00 (C-8), 148.80 (C-6), 160.93 (C-2), 165.67 (C-18) ppm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (380.44)	ber.:	C 78.93	H 5.30	N 7.36
	gef.:	C 78.90	H 5.27	N 7.32

7.15.3 Herstellung von 2NaB2PyMeOMe **197**

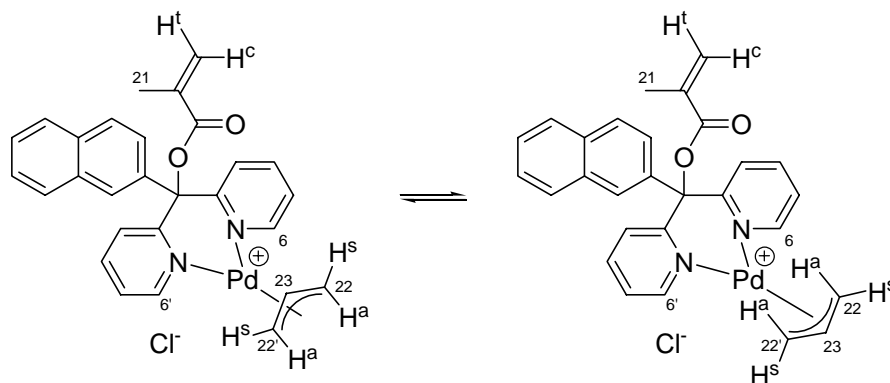


2NaB2PyMeOMe **197**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 40 mg (0.105 mmol) 2NaB2PyMA **153** verwendet. Man erhält 30 mg (87%) **197** als Rohprodukt. [HT-409]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.244 (s, 18- H_3), 7.12 – 7.17 (m, 12-H, 13-H), 7.40 – 7.46 (m, 11-H, 14-H), 8.577 (dd, 17-H), 7.62 – 7.84 (m, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 16-H), 8.090 (br. d, 9-H), 8.606 (ddd, 6- H_2) ppm.

7.15.4 NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **161**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **161**

Zur Komplexierung werden 20 mg (52.6 μmol , 1 Äq.) 2NaB2PyMA **153** und 9.6 mg (26.3 μmol , 0.5 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in einem NMR-Röhrchen in 0.7 ml CD_2Cl_2 gelöst. Im EXSY-Spektrum kann man eindeutig zwei Spezies erkennen, die miteinander austauschen. Die entscheidenden NMR-Signale sind zugeordnet. [HT-528]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 76%-Isomer): δ = 1.462 (d, 22- H^{a}), 1.500 (d, 22- H^{a}), 3.837 (d, 22- H^{s}), 3.870 (d, 22- H^{s}), 5.812 (m, 23-H), 8.768 (d, 6- H'), 8.750 (d, 6-H) ppm.

$J_{5,6} = 4.5$, $J_{5',6'} = 4.5$, $J_{22^{\text{a}},23} = 12.3$, $J_{22^{\text{a}'},23} = 12.6$, $J_{22^{\text{s}},23} = 6.4$, $J_{22^{\text{s}'},23} = 6.4$ Hz.

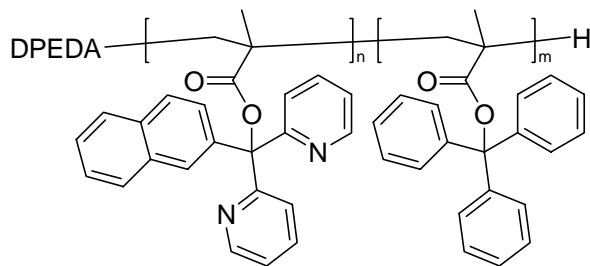
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 76%-Isomer): δ = 18.20 (C-21), 61.70 (C-22), 62.33 (C-22'), 116.73 (C-23), 153.32 (C-6), 153.61 (C-6) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 24%-Isomer): δ = 3.150 (d, 22- H^{a}), 3.184 (d, 22- H^{a}), 3.523 (d, 22- H^{s}), 3.571 (tt, 23-H), 3.663 (d, 22- H^{s}), 8.893 (d, 6- H'), 8.930 (d, 6-H) ppm.

$J_{5,6} = 4.4$, $J_{5',6'} = 4.4$, $J_{22^{\text{a}},23} = 11.8$, $J_{22^{\text{a}'},23} = 11.8$, $J_{22^{\text{s}},23} = 6.1$, $J_{22^{\text{s}'},23} = 6.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 24%-Isomer): δ = 18.20 (C-21), 60.67 (C-22'), 61.11 (C-22), 118.55 (C-23), 153.34 (C-6), 153.34 (C-6') ppm.

7.15.5 Herstellung von Poly-(2NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-157 n = 3.75, m = 10.6



Poly-(2NaB2PyMA-co-TrMA) **copoly-157**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 49.5 mg (233 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 468.4 mg (233 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.497$ mmol/g), 45.6 μ l (280 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 332 mg (874 μ mol, 3.75 Äq.) 2NaB2PyMA **153** und 812 mg (2.47 mmol, 10.6 Äq.) TrMA **23** in 14 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit erhält man 138 mg ML, 251 mg BHL als gelben Feststoff und 525 mg (45%) **copoly-157** in der BHU als farblosen Feststoff. [HT-411]

Die Umesterung von 70 mg BHU-Polymer liefert 20 mg PMMA **poly-52** und 46 mg des organischen Extraktes. [HT-412]

Taktizität: 95% *mm*.

GPC: DP = 40, PDI = 1.26.

[153] / [23]: ber.: 26.1 : 73.9
gef.: 21.2 : 78.8

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

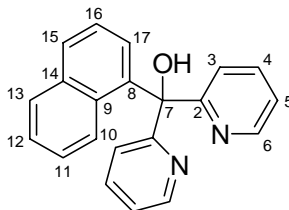
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	+ 313
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	+ 328
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	+ 378
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	+ 705
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	+ 1258

7.15.6 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 2NaB2PyMA **153** und Poly-(1NaB2PyMA-co-TrMA) **copoly-157** siehe Tabelle 5-8, S. 114. [HT-413, HT-414, HT-415, HT-416, HT-417, HT-420, HT-421]

7.16 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.16.1 Herstellung von 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methanol (1NaB2PyMeOH) **159**



1NaB2PyMeOH **159**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 311 mg (44.80 mmol, 2.3 Äq.) Lithium zunächst zur Aktivierung für 30 min trocken gerührt, anschließend mit 40 ml Et₂O (abs.) versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Hinzu werden 4.56 g (22 mmol, 1.15 Äq.) 1-Bromnaphthalin **158** in 40 ml Et₂O (abs.) getropft. Nach Refluxieren für 6 h ist alles Lithium verbraucht, und man kühlt auf -78°C. Nach Zugabe von 3.53 g (19.15 mmol, 1 Äq.) Bis-(2-pyridyl)keton **136** in 30 ml Et₂O (abs.) wird unter DC-Kontrolle für 20 h bei -78°C gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 500 ml eisgekühlte 1 M H₂SO₄ mit 100 ml Et₂O gegossen und die organische Phase zweimal mit je 100 ml 1 M H₂SO₄ extrahiert. Nach Neutralisieren der vereinigten schwefelsauren Phasen mit NaHCO₃ wird diese dreimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 3.316 g Rohprodukt, das flashchromatographisch (115 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 0 : 1 : 0, 200 ml; 1 : 4 : 0.05, 1000 ml; 1 : 3 : 0.04, 1000 ml) gereinigt wird. Man erhält 1.73 g (29%) Produkt **159** als farblosen Schaum. [HT-264]

R_F = 0.26 (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 136°C.

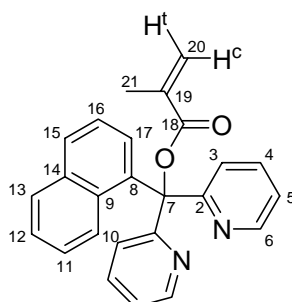
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.750 (dd, 17-H), 6.990 (s, OH), 7.180 (ddd, 5-H₂), 7.202 (ddd 11-H), 7.239 (dd, 16-H), 7.341 (ddd, 12-H), 7.659 (ddd, 4-H₂), 7.716 (d, „t“, 3-H₂), 7.761 (br. d, 15-H), 7.789 (br. d, 13-H), 7.891 (br. d, 10-H), 8.545 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.7$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.7$, $J_{10,12} = 1.1$, $J_{11,12} = 6.8$, $J_{11,13} = 1.5$, $J_{12,13} = 8.1$, $J_{15,16} = 8.2$, $J_{15,17} = 1.2$, $J_{16,17} = 7.3$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 82.18 (C-7), 122.32 (C-5), 123.40 (C-3), 124.36 (C-16), 125.22 (C-12), 125.47 (C-11), 127.21 (C-17), 127.52 (C-10), 128.75 (C-13), 129.32 (C-15), 131.78 (C-9), 135.10 (C-14), 136.68 (C-4), 141.41 (C-8), 147.90 (C-6), 163.83 (C-2) ppm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (312.36)	ber.:	C 80.75	H 5.16	N 8.97
	gef.:	C 80.56	H 5.23	N 8.78

7.16.2 Herstellung von 1-Naphthyl-bis-(2-pyridyl)methyl-methacrylat (**1NaB2PyMA**) **154**



1NaB2PyMA 154

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 259 mg (6.46 mmol, 3.9 Äq.) Kaliumhydrid in 15 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenzähler angeschlossen und eine Lösung von 514 mg (1.65 mmol, 1 Äq.) **1NaB2PyMeOH 159** in 10 ml THF (abs.) innerhalb von 8 min hinzugegeben. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 1 h und kühlt dann auf -21°C . Anschließend werden 469 μl (4.82 mmol, 2.9 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugegeben. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle) und es wird auf 70 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 20 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 40 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml 1 M NaOH -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, nach Zugabe von ca. 5 ml Toluol nicht ganz zur Trockne eingeengt und flashchromatographisch (20 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA}$ = 0 : 1 : 0, 80 ml; 1 : 4 : 0.05, 400 ml; 1 : 2 : 0.06, 300 ml) getrennt. Man erhält 529 mg (85%) Produkt **154** als farblosen Feststoff. Aus der Elutionslösung können Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. [HT-271]

R_F = 0.21 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ = 5 : 1, gelb mit Ninhydrin).

Schmp.: 146 - 147°C.

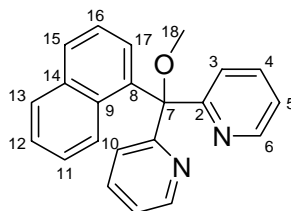
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.985 (dd, 21- H_3), 5.604 („qui“, 20- H^t), 6.207 (dq, 20- H^c), 6.463 (dd, 17-H), 7.122 (ddd, 5- H_2), 7.173 (ddd, 11-H), 7.315 (ddd, 12-H), 7.392 (dd, 16-H), 7.587 (ddd, 3- H_2), 7.623 (ddd, 4- H_2), 7.791 (br. d, 13-H), 7.808 (br. d, 15-H), 7.918 (br. d, 10-H), 8.545 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.5$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.1$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.8$, $J_{10,12} = 1.1$, $J_{11,12} = 6.8$, $J_{11,13} = 1.4$, $J_{12,13} = 8.2$, $J_{15,16} = 8.1$, $J_{15,17} = 1.1$, $J_{16,17} = 7.4$, $J_{20^t,20^c} = 1.5$, $J_{20^t,21} = 1.5$, $J_{20^c,21} = 1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.84 (C-21), 90.71 (C-7), 122.08 (C-5), 123.61 (C-3), 124.51 (C-16), 125.00 (C-12), 125.42 (C-11), 126.02 (C-20), 126.86 (C-10), 128.80 (C-17), 129.08 (C-13), 129.68 (C-15), 131.31 (C-9), 134.83 (C-14), 136.11 (C-4), 137.23 (C-19), 138.10 (C-8), 148.65 (C-6), 160.65 (C-2), 165.67 (C-18) ppm

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (380.44)	ber.:	C 78.93	H 5.30	N 7.36
	gef.:	C 78.83	H 5.32	N 7.32

7.16.3 Herstellung von 1NaB2PyMeOMe 198



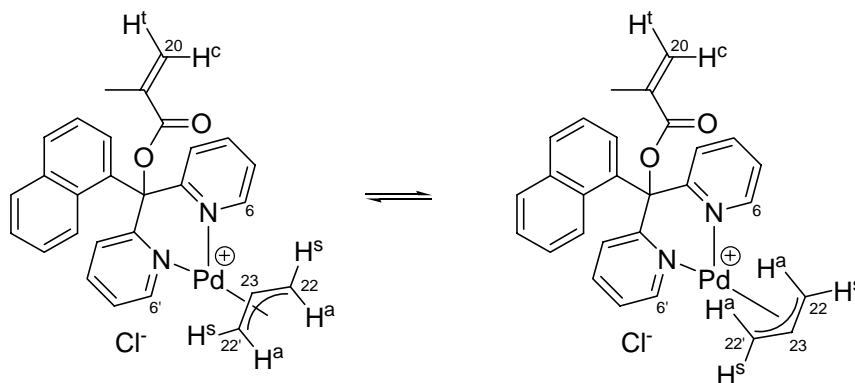
1NaB2PyMeOMe **198**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 90 mg (0.237 mmol) 1NaB2PyMA **154** verwendet. Man erhält 76 mg (98%) **198** als Rohprodukt. [HT-426]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.287 (br. s, 18- H_3), 7.060 (ddd, 5- H_2), 7.166 (ddd, 11-H), 7.336 (ddd, 12-H), 7.404 (dd, 16-H), 7.55 – 7.63 (m, 4- H_2 , 17-H), 7.657 (d, „t“, 3- H_2), 7.78 – 7.85 (m, 13-H, 15-H), 7.937 (br. d, 10-H), 8.550 (ddd, 6- H_2) ppm.

$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.4$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.3$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.8$, $J_{10,12} = 1.1$, $J_{11,12} = 6.8$, $J_{11,13} = 1.4$, $J_{12,13} = 8.1$, $J_{15,16} = 8.1$, $J_{16,17} = 7.5$, Hz.

7.16.4 NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{1NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **163-Cl**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{1NaB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **163-Cl**

Zur Komplexierung werden 20 mg (52.6 μmol , 1 Äq.) **1NaB2PyMA** **154** und 9.6 mg (26.3 μmol , 0.5 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in einem NMR-Röhrchen in 0.7 ml CD_2Cl_2 gelöst. Im EXSY-Spektrum kann man eindeutig zwei Spezies erkennen, die miteinander austauschen. Die entscheidenden NMR-Signale sind zugeordnet. [HT-529]

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 82%-Isomer): δ = 1.217 (d, 22- H^a), 2.542 (d, 22- $\text{H}^{a'}$), 3.564 (d, 22- H^s), 4.133 (d, 22- $\text{H}^{s'}$), 5.853 (br. s, 20- H^t), 5.909 (tt, 23-H), 6.430 (br. s, 20- H^c), 8.425 (d, 6- H'), 8.804 (d, 6-H) ppm.

$J_{5,6} = 4.9$, $J_{5',6'} = 4.9$, $J_{22^a,23} = 12.5$, $J_{22^{a'},23} = 12.3$, $J_{22^s,23} = 6.9$, $J_{22^{s'},23} = 6.7$ Hz.

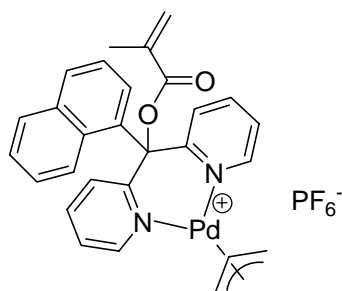
^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 82%-Isomer): δ = 62.27 (C-22), 62.74 (C-22'), 117.11 (C-23), 153.50 (C-6), 153.79 (C-6') ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K, 18%-Isomer): δ = 3.134 (d, 22- $\text{H}^{a'}$), 3.286 (d, 22- $\text{H}^{s'}$), 3.292 (d, 22- H^a), 4.049 (d, 22- H^s), 4.500 (tt, 23-H), 5.821 (br. s, 20- H^t), 6.383 (br. s, 20- H^c), 9.020 (d, 6- H'), 9.131 (d, 6-H) ppm.

$J_{5,6} = 4.9$, $J_{5',6'} = 4.9$, $J_{22^a,23} = 11.4$, $J_{22^{a'},23} = 11.4$, $J_{22^s,23} = 7.4$, $J_{22^{s'},23} = 7.0$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K, 18%-Isomer): δ = 60.93 (C-22'), 62.08 (C-22), 119.50 (C-23), 153.76 (C-6), 153.76 (C-6') ppm.

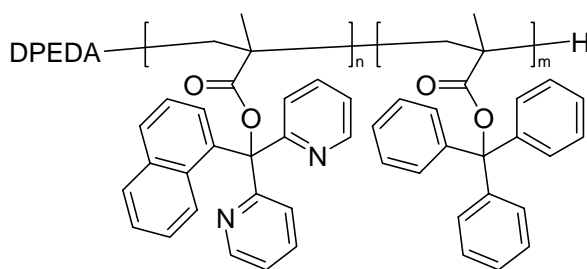
7.16.5 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{1NaB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **163-PF₆**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{1NaB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **163-PF₆**

Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 76.1 mg (200 μmol , 1 Äq.) 1NaB2PyMA **154** eingesetzt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer werden 17.2 mg des orangenen Rohproduktes umkristallisiert. Man erhält Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können. [HT-275]

7.16.6 Herstellung von Poly-(1NaB2PyMA-co-TrMA) copoly-160



Poly-(1NaB2PyMA-co-TrMA) **copoly-160**

7.16.6.1 Statistisches Copolymer mit $n = 7.5$, $m = 7.5$

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 26.7 mg (126 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 165.4 mg (126 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 0.762 \text{ mmol/g}$), 24.5 μl (151 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 360 mg (946 μmol , 7.5 Äq.) 1NaB2PyMA **154** und 311 mg (946 μmol , 7.5 Äq.) TrMA **23** in 12 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit erhält man 632 mg ML als Gemisch der Monomere und 179 mg MU. Da beim Umfällen aus Benzol / Hexan = 1 : 1 kein Niederschlag entsteht wird die Fraktion im Vakuum getrocknet. [HT-332]

Die Analyse des durch Umesterung von 60 mg Polymer hergestellten PMMAs ist nicht möglich, das ^1H -NMR-Spektrum der organische Fraktion zeigt die Monomerzusammensetzung. [HT-336]

[**154**] / [**23**]: ber.: 50.0 : 50.0
 gef.: 20.6 : 79.4

7.16.6.2 Statistisches Copolymer mit $n = 3.75$, $m = 11.25$

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 42.5 mg (200 μmol , 1 Äq.) DPEDA **39**, 291.5 mg (126 μmol , 1 Äq.) $n\text{BuLi}$ ($T = 0.686 \text{ mmol/g}$), 39.1 μl (240 μmol , 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 285 mg (750 μmol , 3.75 Äq.) 1NaB2PyMA **154** und 739 mg (2.25 mmol, 11.25 Äq.) TrMA **23** in 14 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit erhält man 66 mg ML, die nicht weiter untersucht werden, 444 mg BHL als gelben Feststoff und 692 mg (65%) **copoly-160** in der BHU als farblosen Feststoff. [HT-367]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 25 mg PMMA **poly-52** und 20 mg des organischen Extraktes. [HT-370]

Taktizität: $> 99\%$ *mm*.

GPC: DP = 41, PDI = 1.13.

[154] / [23]: ber.: 25.0 : 75.0
gef.: 23.4 : 76.6

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

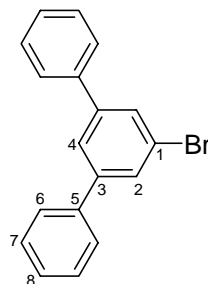
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	332
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	549
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	402
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	756
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	1358

7.16.7 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 1NaB2PyMA **154** und Poly-(1NaB2PyMA-*co*-TrMA) **copoly-160** siehe Tabelle 5-8, S. 114. [HT-302, HT-395, HT-396, HT-419, HT-454, HT-455, HT-456]

7.17 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.17.1 Herstellung von 5-Brom-*meta*-terphenyl **166**



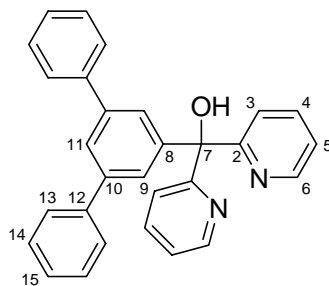
5-Brom-*meta*-terphenyl **166**

Nach einer Literaturvorschrift^[79] werden in einem mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler 9.730 g (30.9 mmol, 1.0 Äq.) 1,3,5-Tribrombenzol **165** und 1.0 g (865 μ mol, 2.8 mol%) Pd(PPh₃)₄ vorgelegt. Hinzu werden 7.846 g (64.3 mmol, 2.1 Äq.) Phenylboronsäure **122**, gelöst in 120 ml Toluol, sowie 100 ml einer 1 M Na₂CO₃-Lösung gegeben und die Mischung für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Mischung im Vakuum eingeeengt und dreimal mit je 100 ml EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch Flashchromatographie (400 g Kieselgel, 1500 ml PE) konnten 7.78 g (81%) Produkt **166**, das zusätzlich mit Tetraphenyl verunreinigt ist, erhalten werden. [HT-527]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.33 – 7.53 (m, Ar-H₆), 7.55 – 7.66 (m, Ar-H₅), 7.695 (s, 2-H₂) ppm.

¹³C-NMR (755 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 123.37 (C-1), 124.98 (C-4), 127.34 (C-7), 128.12 (C-2), 129.07 (C-6, C-8), 139.88 (C-5), 143.79 (C-3) ppm.

7.17.2 Herstellung von 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3,5TPB2PyMeOH) **167**



3,5TPB2PyMeOH **167**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührstäbchen und Septum werden 3.63 g (11.72 mmol, 1.0 Äq.) 5-Brom-*meta*-terphenyl **166** (verunreinigt mit Tetraphenyl) in 80 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden langsam 5.0 g (14.9 mmol, 1.27 Äq.) *n*BuLi (*T* = 3.04 mmol/g) zugetropft, wobei sich die Mischung orange färbt. Nach 30 min wird eine Lösung von Bis-(2-pyridyl)keton **136** in 40 ml THF (abs.) zugetropft und für 2 h bei -78°C, anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man auf 300 ml 1 M H₂SO₄ und 100 ml Et₂O, extrahiert zweimal mit je 100 ml 1 M H₂SO₄ und neutralisiert die vereinigten schwefelsauren Phasen mit NaHCO₃. Nach dreimaliger Extraktion mit je 100 ml Et₂O werden die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Flashchromatographische Reinigung (115 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 0 : 1 : 0, 200 ml; 1 : 4 : 0.05, 2000 ml) liefert 1.73 g (36%) Produkt **167** als farblosen Schaum. [HT-530]

$R_F = 0.10$ (EtOAc/PE = 1 : 2).

Schmp.: 72.5 – 73.0°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.067 (br. s, OH), 7.228 (ddd, 5-H₂), 7.318 (tt, 15-H₂), 7.37 – 7.42 (m, 14-H₄), 7.52-7.56 (m, 9-H₂, 13-H₄), 7.693 (t, 11-H), 7.730 (ddd, 4-H₂), 7.889 (d, t, 3-H₂), 8.562 (ddd, 6-H₂) ppm.

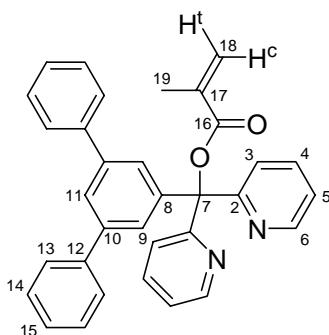
$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.1$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{9,11} = 1.7$, $J_{13,15} = 1.3$, $J_{14,15} = 7.4$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 80.79 (C-7), 122.63 (C-5), 123.41 (C-3), 125.57 (C-11), 125.96 (C-9), 127.46 (C-15), 127.49 (C-13), 128.82 (C-14), 137.09 (C-4), 141.39 (C-10), 141.63 (C-12), 147.02 (C-8), 147.39 (C-6), 163.03 (C-2) ppm.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (414.5)	ber.:	C 84.03	H 5.35	N 6.76
	gef.:	C 83.55	H 5.47	N 6.65

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 414.1732
gef.: 414.17337 ± 0.005

7.17.3 Herstellung von 3,5-Terphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3,5TPB2PyMA) **164**



3,5TPB2PyMA **164**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 858 mg (16.38 mmol, 5.5 Äq.) Kaliumhydrid in 20 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 1.60 g (3.86 mmol, 1 Äq.) 3,5TPB2PyMeOH **167** in 40 ml THF (abs.) innerhalb von 8 min hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 2 h bei 40°C und kühlt die Mischung dann auf 0°C. Anschließend werden 1.6 ml (16.4 mmol, 4.2 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft. Nach 5 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch flashchromatographische Reinigung (115 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA}$ = 0 : 1 : 0, 200 ml; 3 : 2 : 0.05, 1600 ml) können 1.69 g (90%) Produkt **164** als farbloser Feststoff isoliert werden. [HT-531]

R_F = 0.14 (EtOAc/PE = 1 : 2).

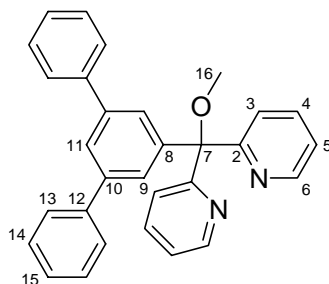
Schmp.: 202.1 – 202.9°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 323 K): δ = 2.085 (dd, 19-H₃), 5.688 („qui“, 18-H^t), 6.365 (dq, 18-H^c), 7.188 (ddd, 5-H₂), 7.309 (tt, 15-H₂), 7.36 – 7.41 (m, 14-H₄), 7.51-7.56 (m, 13-H₄), 7.670 (t, 11-H), 7.683 (d, 9-H₂), 7.716 (ddd, 4-H₂), 7.860 (d, „t“, 3-H₂), 8.630 (ddd, 6-H₂) ppm.
 $J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.1$, $J_{3,6} = 0.8$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{9,11} = 1.6$, $J_{13,15} = 1.3$, $J_{14,15} = 7.4$, $J_{18^t,18^c} = 1.6$, $J_{18^t,19} = 1.6$, $J_{18^c,19} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 323 K): δ = 18.73 (C-19), 82.00 (C-7), 122.49 (C-5), 123.48 (C-3), 125.77 (C-11), 126.31 (C-18), 126.47 (C-9), 127.43 (C-15), 127.54 (C-13), 128.90 (C-14), 136.82 (C-4), 137.28 (C-17), 141.42 (C-12), 141.52 (C-10), 143.46 (C-8), 148.49 (C-6), 160.69 (C-2), 165.75 (C-16) ppm.

C₃₃H₂₆N₂O₂ (482.57)	ber.:	C 82.13	H 5.43	N 5.81
	gef.:	C 81.91	H 5.41	N 5.76

7.17.4 Herstellung von 3,5TPB2PyMeOMe **199**

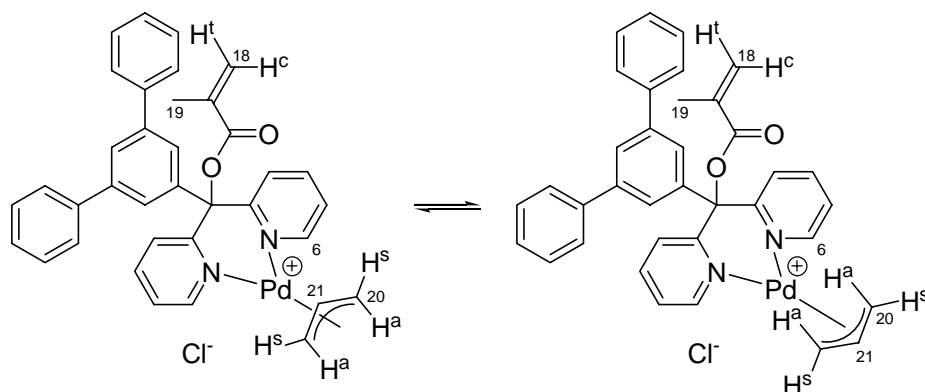


3,5TPB2PyMeOMe **199**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 42 mg (0.087 mmol) 3,5TPB2PyMA **164** verwendet. Man erhält 36.5 mg (97%) **199** als Rohprodukt. [HT-513]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.263 (s, 16-H₃), 7.150 (ddd, 5-H₂), 7.28 – 7.35 (m, 15-H₂), 7.36 – 7.44 (m, 14-H₄), 7.66-7.74 (m, 4-H₂, 13-H₄, 11-H), 7.759 (d, 9-H₂), 7.890 (d, „t“, 3-H₂), 8.615 (ddd, 6-H₂) ppm.

$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.6$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.0$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{9,11} = 1.7$ Hz.

7.17.5 NMR-Experiment mit $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3, 5\text{TPB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **169** $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3, 5\text{TPB2PyMA}]^+\text{Cl}^-$ **169**

Zur Komplexierung werden 20 mg (41 μmol , 1 Äq.) **1NaB2PyMA 154** und 7.6 mg (20.5 μmol , 0.5 Äq.) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in einem NMR-Röhrchen in 0.7 ml CD_2Cl_2 gelöst. Im EXSY-Spektrum kann man eindeutig zwei Spezies erkennen, die miteinander austauschen. Die entscheidenden NMR-Signale sind zugeordnet. [HT-532]

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K, 78%-Isomer): δ = 1.926 (d, 20- H^{a}_2), 4.007 (d, 20- H^{s}_2), 5.861 (br. s, 18- H^{t}), 5.968 (tt, 21-H), 8.761 (d, 6- H_2) ppm.

$J_{5,6} = 5.4$, $J_{20^{\text{a}},21} = 12.3$, $J_{20^{\text{s}},21} = 7.0$ Hz.

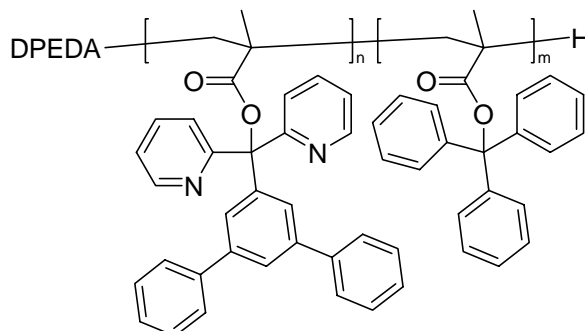
^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K, 78%-Isomer): δ = 18.39 (C-19), 62.36 (C-20), 117.24 (C-21), 128.54 (C-18), 153.66 (C-6) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K, 22%-Isomer): δ = 3.343 (d, 20- H^{a}_2), 3.724 (d, 20- H^{s}_2), 4.480 (tt, 21-H), 5.83 (br. s, 18- H^{t}), 8.996 (d, 6- H_2) ppm.

$J_{5,6} = 4.8$, $J_{20^{\text{a}},21} = 11.9$, $J_{20^{\text{s}},21} = 7.0$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K, 22%-Isomer): δ = 18.39 (C-19), 61.33 (C-20), 118.47 (C-21), 128.54 (C-18), 153.66 (C-6) ppm.

7.17.6 Herstellung von Poly-(3,5TPB2PyMA-co-TrMA) copoly-168 n = 7.5, m = 7.5



Poly-(3,5TPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-168**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 42.5 mg (200 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 258.3 mg (200 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.774$ mmol/g), 39.1 μ l (240 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 723.9 mg (1.5 mmol, 7.5 Äq.) 3,5TPB2PyMA **164** und 492.6 mg (1.5 mmol, 7.5 Äq.) TrMA **23** in 20 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 42 h Reaktionszeit erhält man 582 mg ML, 410 mg BHL sowie 383 mg (30%) **copoly-168** in der BHU als blassgelben Feststoff. [HT-533]

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer liefert 26 mg PMMA **poly-52** und 25 mg des organischen Extraktes. [HT-534]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 24, PDI = 1.24.

[164] / [23]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 40.0 : 60.0

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

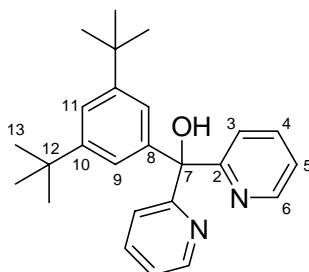
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	+ 186
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	+ 194
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	+ 224
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	+ 417
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	+ 750

7.17.7 Palladium-katalysierte allylische Substitution

Zu Katalyseexperimenten mit 3,5TPB2PyMA **164** und Poly-(3,5TPB2PyMA-co-TrMA) **copoly-168** siehe Tabelle 5-9, S. 120. [HT-512, HT-535, HT-542]

7.18 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.18.1 Herstellung von 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methanol (3,5*t*BuB2PyMeOH) **173**



3,5*t*BuB2PyMeOH **173**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 2.53 g (9.38 mmol, 1.05 Äq.) 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol **172** in 25 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und auf –78°C gekühlt. Zur Lösung werden 3.9 ml (9.83 mmol, 1.1 Äq.) *n*BuLi getropft, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Rühren für 45 min werden 1.65 g (8.94 mmol, 1 Äq.) Bis-(2-pyridyl)keton **136**, gelöst in 20 ml THF (abs.), zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Zur Aufarbeitung wird die braune Mischung auf 150 ml 1 M H₂SO₄ mit 100 ml Et₂O gegossen und die organische Phase zweimal mit je 200 ml 1 M H₂SO₄ extrahiert. Die vereinigten schwefelsauren Phasen werden mit NaHCO₃ neutralisiert und dreimal mit je 150 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2.20 g braunes Rohprodukt, das flashchromatographisch (49 g Kieselgel, Et₂O/PE/DMEA = 0 : 1 : 0, 60 ml; 1 : 5 : 0.12, 600 ml) gereinigt wird. Man erhält 911 mg (27%) Produkt **173** als farblosen Feststoff. [HT-503]

R_F = 0.39 (Et₂O/PE = 2 : 1).

Schmp.: 103.5 – 104.5°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.222 (s, 13-H₁₈), 6.845 (br. s, OH), 7.109 (d, 9-H₂), 7.185 (ddd, 5-H₂), 7.303 (t, 11-H), 7.682 (ddd, 4-H₂), 7.777 (d, t, 3-H₂), 8.533 (ddd, 6-H₂) ppm.

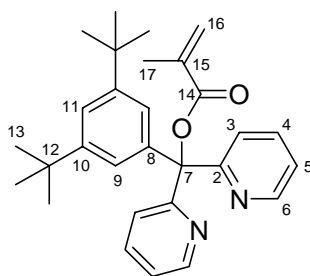
$J_{3,4}$ = 8.0, $J_{3,5}$ = 1.2, $J_{3,6}$ = 1.0, $J_{4,5}$ = 7.4, $J_{4,6}$ = 1.8, $J_{5,6}$ = 4.9, $J_{9,11}$ = 1.8 Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 31.57 (C-13), 35.01 (C-12), 81.19 (C-7), 121.46 (C-11), 122.24 (C-5), 122.42 (C-9), 123.37 (C-3), 136.55 (C-4), 150.13 (C-10), 147.35 (C-6), 163.81 (C-2) ppm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (374.52)	ber.:	C 80.17	H 8.07	N 7.48
	gef.:	C 79.74	H 8.11	N 7.43

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 374.2358
gef.: 374.23639 \pm 0.003

7.18.2 Versuche zur Herstellung von 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat (3,5*t*BuB2PyMA) **170**



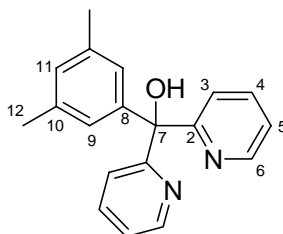
3,5*t*BuB2PyMA **170**

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 536 mg (13.36 mmol, 5.1 Äq.) Kaliumhydrid in 10 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 981 mg (2.62 mmol, 1 Äq.) 3,5*t*BuB2PyMeOH **173** in 20 ml THF (abs.) innerhalb von 3 min hinzuge tropft. Man rührt die hellbraune Lösung nach Beendigung der Gasentwicklung noch 1 h bei 40°C und kühlt die Mischung dann auf 0°C. Anschließend werden 2.0 ml (33.1 mmol, 7.7 Äq.) Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft, wobei sich die Mischung braun färbt. Man kann im DC keinen Umsatz erkennen. Nach 10 min wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung mit 50 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 1.20 g Rohprodukt. Durch flaschchromatographische Reinigung (50 g Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}/\text{DMEA}$ = 0 : 1 : 0, 60 ml; 1 : 9 : 0.2, 500 ml) können 853 mg (87%) Edukt **173** reisoliert werden. [HT-504]

In einem ausgeheizten und tarierten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen und Rückflusskühler werden 457 mg (11.39 mmol, 5 Äq.) Kaliumhydrid in 10 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 853 mg (2.28 mmol, 1 Äq.) 3,5*t*BuB2PyMeOH **173** in 20 ml THF (abs.) innerhalb von 3 min hinzutropft. Man erwärmt die hellbraune Mischung nach Beendigung der Gasentwicklung für 16 h zum Rückfluss und kühlt die Mischung dann auf 0°C. Anschließend wird 1 ml (10.25 mmol, 4.5 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zutropft. Man kann im DC keinen Umsatz erkennen. Nach 10 min wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt, nach weiteren 10 min auf 150 ml Eiswasser mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 894 mg (quant.) Edukt **173** als Rohfraktion zurück. [HT-505]

7.19 3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methylmethacrylat

7.19.1 Herstellung von 3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)-methanol (3,5MB2PyMeOH) **175**



3,5MB2PyMeOH **175**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen, Tropftrichter und Septum werden 4.86 g (26.25 mmol, 1.05 Äq.) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol **174** in 40 ml THF (abs.) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur Lösung werden 11 ml (27.5 mmol, 1.1 Äq.) *n*BuLi getropft, wobei sich die Lösung gelb färbt und trübt. Nach Rühren für 30 min wird für 5 min auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 4.60 g (24.96 mmol, 1 Äq.) Bis-(2-pyridyl)keton **136**, gelöst in 30 ml THF (abs.), zutropft, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Zur Aufarbeitung wird die braune Mischung auf 300 ml 1 M H₂SO₄ mit 100 ml Et₂O gegossen und die organische Phase zweimal mit 200 ml 1 M H₂SO₄ extrahiert. Die vereinigten schwefelsauren Phasen werden mit NaHCO₃ neutralisiert und

dreimal mit je 150 ml Et₂O extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 7.27 g braunes Rohprodukt, das aus MTBE und PE umkristallisiert wird. Man erhält 5.11 g (70%) Produkt **175** als farblosen Feststoff. [HT-457]

R_F = 0.21 (Et₂O/PE = 1 : 1).

Schmp.: 68.8 – 70.0°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.22 – 2.23 (m, 12-H₆), 6.855 (br. s, OH), 6.855 (br. s, 9-H₂), 6.876 (br. s, 11-H), 7.182 (ddd, 5-H₂), 7.678 (ddd, 4-H₂), 7.792 (d, t, 3-H₂), 8.531 (ddd, 6-H₂) ppm.

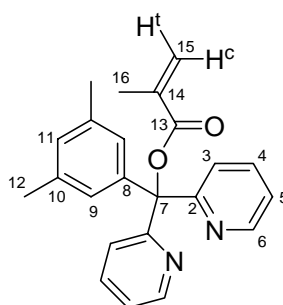
$J_{3,4} = 8.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{3,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 7.4$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.9$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.59 (C-12), 80.69 (C-7), 122.29 (C-5), 123.25 (C-3), 125.75 (C-9), 129.27 (C-11), 136.69 (C-4), 137.57 (C-10), 146.17 (C-8), 147.50 (C-6), 163.47 (C-2) ppm.

C₁₉H₁₈N₂O (290.36)	ber.:	C 78.59	H 6.25	N 9.65
	gef.:	C 78.09	H 6.25	N 9.67

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber.: 290.1419
gef.: 290.1445 ± 0.005

7.19.2 Herstellung von 3,5-Dimethylphenyl-bis-(2-pyridyl)methyl-methacrylat (3,5MB2PyMA) **171**



3,5MB2PyMA **171**

In einem ausgeheizten und tarierten 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen und Tropftrichter werden 2.70 g (67.29 mmol, 4 Äq.) Kaliumhydrid in 15 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 4.80 g (16.53 mmol, 1 Äq.)

3,5MB2PyMeOH **175** in 15 ml THF (abs.) innerhalb von 8 min hinzugetropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die hellbraune Lösung noch 1 h bei 40°C und kühlt die blaue Mischung dann auf 0°C. Anschließend werden 3.2 ml (33.0 mmol, 2 Äq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid **26** zugetropft, wobei sich die Mischung braun färbt. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle), und es wird auf 300 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 100 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgt mittels Kieselgelfritte (Et₂O/PE = 1 : 1) und Umkristallisation aus MTBE. Man erhält 852 mg (14%) des Methacrylats **171** als farblosen Feststoff. [HT-459]

R_F = 0.09 (Et₂O/PE = 1 : 1, gelb mit Ninhydrin).

Schmp.: 118.8 – 120.7°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 328 K): δ = 2.040 (dd, 16-H₃), 2.23 – 2.24 (m, 12-H₆), 5.637 („qui“, 15-H^l), 6.300 (dq, 20-H^c), 6.84 – 6.85 (m, 11-H), 7.02 – 7.04 (m, 9-H₂), 7.120 (ddd, 5-H₂), 7.644 (ddd, 4-H₂), 7.737 (d, „t“, 3-H₂), 8.558 (ddd, 6-H₂) ppm.

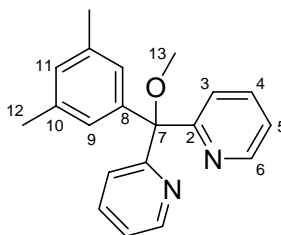
$J_{3,4} = 8.1$, $J_{3,5} = 1.1$, $J_{3,6} = 0.8$, $J_{4,5} = 7.4$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{15^t,15^c} = 1.6$, $J_{15^t,16} = 1.6$, $J_{15^c,16} = 1$ Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 328 K): δ = 18.69 (C-16), 21.66 (C-12), 88.90 (C-7), 122.05 (C-5), 123.35 (C-3), 125.71 (C-9), 126.03 (C-15), 129.45 (C-11), 136.07 (C-4), 137.33 (C-14), 137.57 (C-10), 148.54 (C-6), 161.27 (C-2), 165.70 (C-13) ppm.

C₂₃H₂₂N₂O₂ (358.43)	ber.:	C 77.07	H 6.19	N 7.82
	gef.:	C 76.77	H 6.16	N 7.80

EI-MS (hochaufgelöst): <i>m/z</i>	ber.:	358.1681
	gef.:	358.1731 ± 0.005

7.19.3 Herstellung von 3,5MB2PyMeOMe **200**

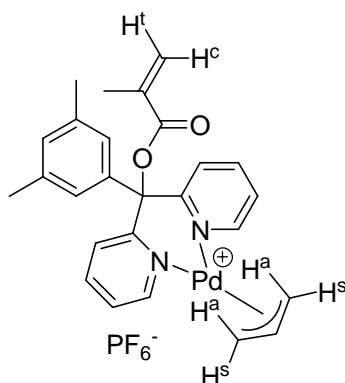


3,5MB2PyMeOMe **200**

Zur Methanolyse nach AAV 7.2.2 werden 60 mg (0.17 mmol) 3,5MB2PyMA **171** verwendet. Man erhält 47 mg (92%) **200** als Rohprodukt. [HT-475]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.263 (br. s, 12- H_6), 3.183 (s, 13- H_3), 6.882 (br. s, 11- H), 7.09 – 7.16 (m, 5- H_2 , 9- H_2), 7.64 – 7.67 (m, 3- H_2 , 4- H_2), 8.589 (d, t, 6- H_2) ppm.
 $J_{3,6} = 1.4$, $J_{4,6} = 1.4$, $J_{5,6} = 4.8$ Hz.

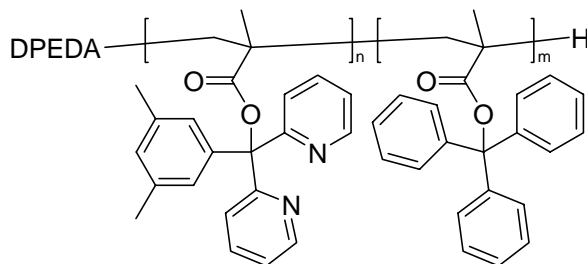
7.19.4 Herstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3,5\text{MB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **177**



$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3,5\text{MB2PyMA}]^+\text{PF}_6^-$ **177**

Zur Komplexierung nach AAV 7.2.3 werden 71.7 mg (200 μmol , 1 Äq.) 3,5MB2PyMA **171** eingesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 2 ml DCM (abs.) aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels können Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden können. [HT-486]

7.19.5 Herstellung von Poly-(3,5MB2PyMA-co-TrMA) copoly-176 n = 7.5, m = 7.5



Poly-(3,5MB2PyMA-co-TrMA) **copoly-176**

Zur Polymerisation nach AAV 7.2.1 werden 33.3 mg (157 μ mol, 1 Äq.) DPEDA **39**, 214 mg (157 μ mol, 1 Äq.) *n*BuLi ($T = 0.732$ mmol/g), 30.7 μ l (188 μ mol, 1.2 Äq.) (+)-PMP (+)-**40**, 422 mg (1.18 mmol, 7.5 Äq.) 3,5MB2PyMA **171** und 387 mg (1.18 mmol, 7.5 Äq.) TrMA **23** in 14 ml Toluol (abs.) eingesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit erhält man 346 mg ML, 81 mg BHL und 256 mg (30%) **copoly-176** in der BHU als farblosen Feststoff. [HT-469]

Die Umesterung von 40 mg BHU-Polymer liefert 20 mg PMMA **poly-52** und 17 mg des organischen Extraktes. [HT-472]

Taktizität: > 99% *mm*.

GPC: DP = 48, PDI = 1.25.

[**171**] / [**23**]: ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 68.3 : 31.7

Drehwert ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH} = 9 : 1$):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	=	+ 352
$[\alpha]_{578}^{25}$	=	+ 369
$[\alpha]_{546}^{25}$	=	+ 424
$[\alpha]_{436}^{25}$	=	+ 785
$[\alpha]_{365}^{25}$	=	+ 1389

7.19.6 Palladium-katalysierte allylische Substitution

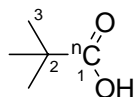
Zu Katalyseexperimenten mit 3,5MB2PyMA **171** und Poly-(3,5MB2PyMA-co-TrMA) **176** siehe Tabelle 5-10, S. 124. [HT-481, HT-482, HT-483, HT-484, HT-485, HT-491]

7.20 ¹³C-Markierung an Pivalinsäurederivaten

7.20.1 Herstellung einer *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung in Diethylether

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[90] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen und Tropftrichter 20 g (823 mmol, 1.5 Äq.) Magnesiumpulver in 50 ml Et₂O (abs.) vorgelegt und mit einem Tropfen Methyliodid aktiviert. Zur Suspension werden innerhalb von 2 h 50 g (540 mmol, 1 Äq.) *tert*-Butylchlorid, gelöst in 200 ml Et₂O (abs.), so zugetropft, dass die Mischung stetig siedet. Nach der Zugabe wird für 15 min zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf 0°C gekühlt und die Mischung unter Argon filtriert. Nach Entfernen eines Teils des Lösungsmittels wird die Grignardlösung von **74** unter Argon bei 4°C aufbewahrt. Eine Titration der Lösung ergibt einen Gehalt von $T = 1.986$ mmol/g. [HT-135]

7.20.2 Herstellung von Pivalinsäure **73** / **73***



$n = 12$: Pivalinsäure **73**

$n = 13$: ¹³C-Pivalinsäure **73***

7.20.2.1 Variante I: Vorlegen der Grignardlösung, anschließende Kondensation von CO₂

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden links im Kolben 12.59 g (25 mmol, 2.5 Äq.) *t*BuMgCl **74** ($T = 1.986$ mmol/g) in Et₂O vorgelegt und dreimal nach der „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Anschließend werden rechts im Kolben 1.98 g (10 mmol, 1 Äq.) BaCO₃ und im Tropftrichter 25 ml H₂SO₄ (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H₂SO₄ vorsichtig zu und erwärmt anschließend den linken Kolben in 5 h auf -20°C. Zur Aufarbeitung wird die zähe Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 614 mg (60%) Pivalinsäure **73** als klare Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen aus Kapitel 7.20.2.1. [HT-147]

7.20.2.2 Variante II: Kondensation von CO_2 , anschließende Zugabe der Grignardlösung

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 1.98 g (10 mmol, 1 Äq.) BaCO_3 und im Tropftrichter 25 ml H_2SO_4 (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 3 h auf 70°C . Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man tropft 12.59 g (25 mmol, 2.5 Äq.) $t\text{BuMgCl}$ **74** ($T = 1.986$ mmol/g) in Et_2O zu und erwärmt in 5 h auf -20°C . Zur Aufarbeitung wird die zähe Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 705 mg (69%) Pivalinsäure **73** als klare, farblose Flüssigkeit. [HT-139]

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.231$ (s, 3- H_9), 11.760 (br. s, OH) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.11$ (C-3), 38.76 (C-2), 185.94 (C-1) ppm.

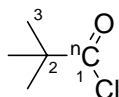
7.20.2.3 ^{13}C -Pivalinsäure **73*** nach Variante II

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 1.05 g (5.26 mmol, 1 Äq.) $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ und im Tropftrichter 25 ml H_2SO_4 (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 2 h auf 70°C . Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man tropft 8.95 g (17.78 mmol, 3.4 Äq.) $t\text{BuMgCl}$ **74** ($T = 1.986$ mmol/g) in Et_2O zu und erwärmt in 3 h auf -20°C . Zur Aufarbeitung wird die zähe Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 363 mg (67%) ^{13}C -markiertes Produkt **73*** als klare, farblose Flüssigkeit. [HT-179]

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.11$ (C-3), 38.72 (d, C-2), 185.80 (C^* -1) ppm.

$J_{1,2} = 54.0$ Hz.

7.20.3 Herstellung von Pivalinsäurechlorid **75** / **75***



$n = 12$: Pivalinsäurechlorid **75**

$n = 13$: ^{13}C -Pivalinsäurechlorid **75***

7.20.3.1 Umsetzung von Pivalinsäure **73** mit Benzoylchlorid

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[60] werden in einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Minidestillationsapparatur 715 mg (7 mmol, 1 Äq.) Pivalinsäure **73** und 2.0 ml (17.5 mmol, 2.5 Äq.) Benzoylchlorid für 16 h auf 110°C erhitzt und das Pivalinsäurechlorid **75** abdestilliert. Man erhält 698 mg (83%, Lit.:^[60] 92%) Produkt **75** als farblose Flüssigkeit. [HT-171]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.333$ (s, 3- H_9) ppm.

7.20.3.2 Umsetzung von ^{13}C -Pivalinsäure **73*** mit Benzoylchlorid

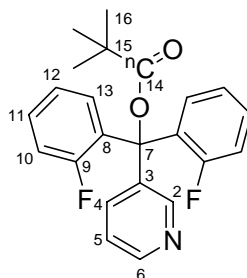
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[60] werden in einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Minidestillationsapparatur 370 mg (3.59 mmol, 1 Äq.) ^{13}C -Pivalinsäure **73*** und 1.0 ml (8.97 mmol, 2.5 Äq.) Benzoylchlorid für 16 h auf 110°C erhitzt und das ^{13}C -Pivalinsäurechlorid **75*** abdestilliert. Man erhält 542 mg verunreinigtes Produkt **75*** (theoretische Ausbeute: 436 mg) als farblose Flüssigkeit, die ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wird. [HT-181]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.333$ (d, 3- H_9) ppm.

$J_{\text{C-1,3}} = 6.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.23$ (C-3), 180.796 (C*-1) ppm.

7.20.4 Bis-(2-fluorphenyl)-3-pyridylmethyl-pivaloat (B2F3PyPiv)



$n = 12$: B2F3PyPiv **72**

$n = 13$: ¹³C-B2F3PyPiv **72***

7.20.4.1 Herstellung von B2F3PyPiv **72**

In einem ausgeheizten und tarierten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 188 mg (4.69 mmol, 4.7 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 368 mg (1.24 mmol, 1.24 Äq.) B2F3PyMeOH **76** in 10 ml THF (abs.) hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch 2 h und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 123 µl (1 mmol, 1 Äq.) Pivalinsäurechlorid **75** zugetropft. Nach 20 h wird auf 100 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 20 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 40 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und flashchromatographisch (20 g Kieselgel, EtOAc/PE = 1 : 3, 600 ml) getrennt. Man erhält 221 mg (58%) Produkt **72** als farblosen Schaum. [HT-177]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.255 (s, 16-H₉), 7.005 (ddd, 10-H₂), 7.162 (ddd, 12-H₂), 7.275 (ddd, 5-H), 7.30 – 7.39 (m, 11-H₂, 13-H₂), 7.708 (dddt, 4-H), 8.516 (dd, 6-H), 8.629 (m, 2-H) ppm.

7.20.4.2 Herstellung von ¹³C-B2F3PyPiv **72***

In einem ausgeheizten und tarierten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 200 mg (4.99 mmol, 38.35 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasenähler angeschlossen und eine Lösung von 101 mg (0.34 mmol, 2.6 Äq.) B2F3PyMeOH **76** in 3 ml THF (abs.) hinzuge tropft. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch 2 h und kühlt dann auf 0°C. Anschließend werden 20 µl (130 µmol, 1 Äq.) Pivalinsäurechlorid-¹³C **75*** (bezogen auf die im verunreinigten Edukt enthaltene Menge) zugetropft. Nach 10 min wird auf 150 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 20 ml

Et₂O gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und flashchromatographisch (20 g Kieselgel, EtOAc/PE = 1 : 3, 600 ml) getrennt. Man erhält 43 mg (87%) ¹³C-markiertes Produkt **72*** als farblosen Schaum. [HT-182]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.178 (d, 16-H₉), 6.924 (ddd, 10-H₂), 7.081 („t“, d, 12-H₂), 7.188 (ddd, 5-H), 7.23 – 7.30 (m, 11-H₂, 13-H₂), 7.629 (dddt, 4-H), 8.439 (dd, 6-H), 8.555 (m, 2-H) ppm.

$J_{2,5} = 0.8$, $J_{4,5} = 8.1$, $J_{4,6} = 1.6$, $J_{4,F} = 1.3$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{10,11} = 8.1$, $J_{10,12} = 1.2$, $J_{10,F} = 11.8$, $J_{11,12} = 7.7$, $J_{12,13} = 7.7$, $J_{C-14,16} = 4.5$ Hz.

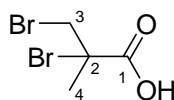
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 27.16 (C-16), 39.86 (C-15), 84.05 (dt, C-7), 116.69 (d, C-10), 122.80 (C-5), 123.87 (d, C-12), 127.67 (d, C-8), 129.49 (br., C-13), 130.53 (d, C-11), 135.38 (br., C-4), 137.74 (C-3), 148.27 (C-6), 148.64 (C-2), 159.66 (d, C-9), 176.06 (C*-14) ppm.

$J_{7,C-14} = 3.4$, $J_{7,F} = 1.8$, $J_{8,F} = 9.6$, $J_{9,F} = 249.8$, $J_{10,F} = 22.7$, $J_{11,F} = 8.7$, $J_{12,F} = 3.3$, $J_{C-14,15} = 56.2$, $J_{C-14,16} = 1$ Hz.

7.21 ¹³C-Markierung von Methacrylsäurederivaten

7.21.1 Herstellung der Ausgangsverbindungen

7.21.1.1 Herstellung von 2,3-Dibromisobuttersäure **83**



2,3-Dibromisobuttersäure **83**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[63] werden in einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Gasableitung in 2 M NaOH-Lösung 8.48 ml (100 mmol, 1 Äq.) Methacrylsäure **82** in 30 ml DCM vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Die Lösung wird mit einer 200 W Glühbirne bestrahlt und tropfenweise mit 5.1 ml (100 mmol, 1 Äq.) Br₂ versetzt, so dass die Temperatur stets unter -15°C gehalten wird. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingengt und der blassorange Feststoff aus PE bei -20°C umkristallisiert. Man erhält 20.855 g (85%) Produkt **83** als farblosen Feststoff. [HT-209]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.068 (d, 4-H₃), 3.751 (d, 3-H), 4.240 (dd, 3-H'), 11.209 (br. s, OH) ppm.

$J_{3,3'} = 10.0$, $J_{3',4} = 0.7$ Hz.

7.21.1.2 Herstellung von 2-Brompropen **84**



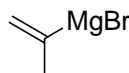
2-Brompropen **84**

In einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Mikrodestillationsapparatur werden 5.131 g (20.87 mmol, 1 Äq.) 2,3-Dibromisobuttersäure **83** in 8.1 ml (83.4 mmol, 4 Äq.) γ-Picolin gelöst und auf ca. 80°C erwärmt. Man destilliert 889 mg (35%) Produkt **84** als farblose Flüssigkeit ab. [HT-223]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.299 (dd, 3-H₃), 5.354 (dq, 1-H), 5.544 („qui“, 1-H') ppm.

$J_{1,1'} = 1.5$, $J_{1,3} = 0.8$, $J_{1',3} = 1.5$ Hz.

7.21.1.3 Herstellung einer Isopropenylmagnesiumbromid-Lösung in THF

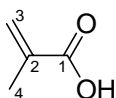


Isopropenylmagnesiumbromid **85**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben werden 1.22 g (50 mmol, 1 Äq.) Magnesiumspäne in 20 ml THF (abs.) vorgelegt und mit einem Iodkristall aktiviert. Zur Suspension werden innerhalb von 2 h 6.05 g (50 mmol, 1 Äq.) 2-Brompropen **84**, gelöst in 50 ml THF (abs.), so zugetropft, dass die Mischung stetig siedet. Nach der Zugabe wird für 1 h zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf 0°C gekühlt, die Mischung unter Argon filtriert und bei 4°C gelagert. Eine Titration der Lösung von Isopropylmagnesiumbromid **85** ergibt einen Gehalt von $T = 0.444$ mmol/g. [HT-193]

7.21.2 Vorversuche ohne ^{13}C -Markierung

7.21.2.1 Herstellung von Methacrylsäure **82**

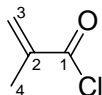
Methacrylsäure **82**

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 999 mg (5.06 mmol, 1 Äq.) BaCO_3 und im Tropftrichter 12.5 ml H_2SO_4 (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 70°C . Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man tropft 12.4 g (5.51 mmol, 1.12 Äq.) Isopropenylmagnesiumbromid **85** in THF ($T = 0.444$ mmol/g) zu und erwärmt in 5 h auf -40°C . Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl mit 20 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 228 mg (48%) Produkt **82** als klare, farblose Flüssigkeit. [HT-196]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.958$ (dd, 4- H_3), 5.693 („qui“, 3- H^t), 6.261 (dq, 3- H^c), 10.656 (br. s, OH) ppm.

$J_{3^t,3^c} = 1.5$, $J_{3^t,4} = 1.5$, $J_{3^c,4} = 1.0$ Hz.

7.21.2.2 Herstellung von Methacrylsäurechlorid **26** mit Benzoylchlorid

Methacrylsäurechlorid **26**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[60] werden in einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Minidestillationsapparatur 298 mg (3.462 mmol, 1 Äq.) Methacrylsäure **82** und 1.2 ml (10.33 mmol, 3 Äq.) Benzoylchlorid für 2 h auf 110°C erhitzt und das Methacrylsäurechlorid **26** abdestilliert. Man erhält 140 mg (39%) Produkt **26** als farblose Flüssigkeit. [HT-198]

7.21.2.3 Umsetzung von Methacrylsäure **82** mit PCl₃

In einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Minidestillationsapparatur werden 700 mg (8.13 mmol, 1 Äq.) Methacrylsäure **82** mit 0.3 ml (3.25 mmol, 0.4 Äq.) PCl₃ versetzt und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Produkt **26** abdestilliert. Man erhält 135 mg (16%) Produkt. [HT-364]

7.21.2.4 Herstellung von Methacrylsäurechlorid **26** mit 2-Naphthoylchlorid

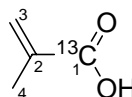
In einer Kugelrohrdestillationsapparatur werden 522 mg (6.06 mmol, 1 Äq.) Methacrylsäure **82** und 1.66 g (8.71 mmol, 1.4 Äq.) 2-Naphthoylchlorid für 3 h auf 150°C erwärmt. Man erhält 396 mg (62%) Methacrylsäurechlorid **26** als farblose Flüssigkeit. [HT-381]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.565 (br. s, 4-H₃), 5.342 (br. s, 3-H^b), 6.094 (br. s, 3-H^c) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.214 (C-4), 133.33 (C-3), 140.68 (C-2), 168.39 (C-1) ppm.

7.21.3 Herstellung von ¹³C-Methacrylsäure **82***

7.21.3.1 Zutropfen der Grignard-Lösung zum ¹³CO₂



¹³C-Methacrylsäure **82***

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 1.5 g (7.55 mmol, 1 Äq.) Ba¹³CO₃ und im Tropftrichter 15 ml H₂SO₄ (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H₂SO₄ vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 70°C. Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man tropft 22.1 g (10.082 mmol, 1.34 Äq.) Isopropenylmagnesiumbromid **85** in THF (T = 0.444 mmol/g) zu und erwärmt in 2 h auf -30°C, bevor man für 30 min bei Raumtemperatur rührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl mit 20 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am

Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 773 mg (83%) verunreinigtes Produkt **82*** als klare, farblose Flüssigkeit. [HT-200]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.952 (ddd, 4-H₃), 5.677 (d, „qui“, 3-H^t), 6.244 (ddq, 3-H^c), 10.896 (br. s, OH) ppm.

$J_{C-1,3^t} = 12.8$, $J_{C-1,3^c} = 6.6$, $J_{C-1,4} = 4.1$, $J_{3^t,3^c} = 1.6$, $J_{3^t,4} = 1.6$, $J_{3^c,4} = 1.0$, Hz.

7.21.3.2 Zutropfen einer in situ erzeugten Grignard-Lösung zum ¹³CO₂

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 294 mg (12.1 mmol, 1.2 Äq.) Magnesium in 30 ml THF (abs.) vorgelegt und mit einem Iodkristall versetzt. Zur Suspension werden langsam 1.464 g (12.1 mmol, 1.2 Äq.) 2-Brompropen **84** zugetropft, so dass die Mischung gelinde refluxiert. Parallel dazu wird in der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) rechts im Kolben 2 g (10.1 mmol, 1 Äq.) Ba¹³CO₃ und im Tropftrichter 25 ml H₂SO₄ (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H₂SO₄ vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 80°C. Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man tropft die frisch hergestellte Grignard-Lösung langsam zu und erwärmt innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl mit 20 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 283 mg einer nicht zu identifizierenden Substanz. [HT-294]

7.21.3.3 Einkondensieren von ¹³CO₂ in eine in situ erzeugte Grignard-Lösung

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 735 mg (30.25 mmol, 3 Äq.) Magnesiumspäne in 15 ml THF (abs.) vorgelegt und mit einem Iodkristall versetzt. Zur Suspension werden langsam 3.05 g (25.2 mmol, 2.5 Äq.) 2-Brompropen **84** zugetropft, so dass die Mischung gelinde refluxiert. Anschließend wird der abgekühlte Kolben an der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) an Stelle des linken Kolbens angebracht. Rechts im Kolben werden 2 g (10.1 mmol, 1 Äq.) Ba¹³CO₃ und im Tropftrichter 25 ml H₂SO₄ (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend

werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 80°C . Anschließend wird der linke Kolben in 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl mit 20 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 863 mg (98%) stark verunreinigtes Produkt **82***. [HT-316]

7.21.3.4 Zutropfen einer gekauften Grignard-Lösung zum $^{13}\text{CO}_2$

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 2 g (10.1 mmol, 1 Äq.) $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ und im Tropftrichter 15 ml H_2SO_4 (konz.) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 70°C . Nachdem der linke Kolben auf -100°C erwärmt wurde, wird diesem ein Septum aufgesetzt. Man gibt zunächst 20 ml THF (abs.) hinzu, tropft 20.1 ml (10.056 mmol, 1 Äq.) Isopropenylmagnesiumbromid **85** (≈ 0.5 M in THF, Fluka) zu und erwärmt in 2 h auf -30°C , bevor man für 30 min bei Raumtemperatur rührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 100 ml eisgekühlte 2 M HCl mit 20 ml Et_2O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 762 mg (87%) verunreinigtes Produkt **82*** als gelbes Öl, das ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt wird. [HT-363]

7.21.3.5 Zutropfen einer gekauften Grignard-Lösung zum $^{13}\text{CO}_2$ mit Reinigung

In der ausgeheizten und mit Argon gefluteten Standardapparatur (siehe Abbildung 3-6, S. 37) werden rechts im Kolben 2 g (10.084 mmol, 1 Äq.) $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ und im Tropftrichter 15 ml H_2SO_4 (konz.), im linken Kolben 20.2 ml (10.084 mmol, 1 Äq.) Isopropenylmagnesiumbromid **85** (≈ 0.5 M in THF, Fluka) vorgelegt. Der linke Kolben wird mit Stickstoff gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert, anschließend werden alle Hähne geschlossen. Man tropft die H_2SO_4 vorsichtig zu und erwärmt den rechten Kolben für 1 h auf 60°C . Der linke Kolben wird innerhalb 1 h auf -60°C erwärmt, wobei ein Niederschlag entsteht. Anschließend erwärmt man in 3 h auf Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die Mischung auf 50 ml 1 M NaOH mit 20 ml Et_2O gegossen. Die wässrige Phase wird mit HCl (konz.) auf pH = 3 gebracht und dreimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

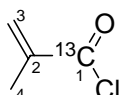
werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 227 mg (26%) Produkt **82*** als klare Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von Kapitel 7.21.3.1. [HT-390]

7.21.4 ^{13}C -Methacrylsäurechlorid **26***

7.21.4.1 Umsetzung von verunreinigter ^{13}C -Methacrylsäure **82*** mit 2-Naphthoylchlorid

In einer Kugelrohrdestillationsapparatur werden 736 mg (8.45 mmol, 1 Äq.) ^{13}C -Methacrylsäure **82*** aus Kapitel 7.21.3.4 und 2.42 g (12.68 mmol, 1.5 Äq.) 2-Naphthoylchlorid für 3 h auf 150 - 280°C erwärmt. Man erhält 137 mg einer trüben Flüssigkeit, deren NMR nicht auswertbar ist. [HT-382]

7.21.4.2 Herstellung von ^{13}C -Methacrylsäurechlorid **26***



^{13}C -Methacrylsäurechlorid **26***

In einer Kugelrohrdestillationsapparatur werden 227 mg (2.607 mmol, 1 Äq.) ^{13}C -Methacrylsäure **82*** aus Kapitel 7.21.3.5 und 714 mg (3.75 mmol, 1.4 Äq.) 2-Naphthoylchlorid für 3 h auf 150°C erwärmt. Man erhält 189 mg (69%) Produkt **26*** als klare, farblose Flüssigkeit. [HT-393]

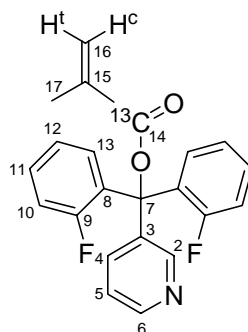
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.020 (ddd, 4- H_3), 6.040 (dq, 3- H^b), 6.512 (dq, 3- H^c) ppm.

$J_{\text{C-1,3}^t} = 17.8$, $J_{\text{C-1,3}^c} = 9.6$, $J_{\text{C-1,4}} = 4.8$, $J_{3^t,4} = 1.5$, $J_{3^c,4} = 0.8$ Hz.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.75 (d, C-4), 133.63 (d, C-3), 169.05 (C^*-1) ppm.

$J_{1,3} = 3.2$, $J_{1,4} = 4.1$ Hz.

EI-MS (hochaufgelöst): m/z ber.: 106.0137
gef.: 106.0136 \pm 0.005

7.21.5 Herstellung von ¹³C-B2F3PyMA 70*¹³C-B2F3PyMA 70*

In einem ausgeheizten und tarierten 20 ml Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen und Septum werden 86 mg (2.14 mmol, 7 Äq.) Kaliumhydrid in 5 ml THF (abs.) suspendiert, ein Blasen-zähler angeschlossen und eine Lösung von 184.3 mg (0.62 mmol, 2 Äq.) B2F3PyMeOH **76** in 5 ml THF (abs.) hinzugegeben. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung die grün-braune Lösung noch 2 h und kühlt dann auf -20°C. Anschließend werden 30 µl (0.30 mmol, 1 Äq.) Methacrylsäurechlorid-¹³C **26*** rasch zugegeben. Nach 3 h Rühren unter DC-Kontrolle wird auf 400 ml eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung mit 50 ml Et₂O gegossen und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, nach Zugabe von 20 ml Toluol am Rotationsverdampfer nicht ganz zur Trockne eingeengt und flashchromatographisch (20 g Kieselgel, Et₂O/PE = 1 : 2, 400 ml; 1 : 1, 200 ml) getrennt. Man erhält 58 mg (83%) Produkt **70*** als Öl. [HT-203]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.968 (br. d, 17-H₃), 5.650 (br. d, 16-H^t), 6.233 (br. d, 16-H^c), 7.009 (ddd, 10-H₂), 7.168 („t“d, 12-H₂), 7.27 – 7.42 (m, 5-H, 11-H₂, 13-H₂), 7.759 (br. d, 4-H), 8.534 (br. s, 6-H), 8.669 (br. s, 2-H) ppm.

$J_{4,5} = 8.2$, $J_{10,11} = 8.1$, $J_{10,12} = 0.7$, $J_{10,F} = 11.7$, $J_{11,12} = 7.8$, $J_{12,13} = 7.8$, $J_{C-14,16^c} = 6.6$, $J_{C-14,16^t} = 13.3$, $J_{C-14,17} = 4.2$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 18.48 (d, C-17), 84.72 (C-7), 116.75 (d, C-10), 122.98 (C-5), 123.94 (d, C-12), 126.88 (br., C-16), 127.46 (d, C-8), 129.57 (t, C-13), 130.66 (d, C-11), 135.77 (br., C-4), 136.57 (d, C-15), 137.88 (br., C-3), 148.02 (C-6), 148.51 (C-2), 159.63 (d, C-9), 165.35 (C*-14) ppm.

$J_{7,14} = 2.6$, $J_{7,F} = 1.7$, $J_{8,F} = 10.1$, $J_{9,F} = 249.5$, $J_{10,F} = 22.6$, $J_{11,F} = 9.2$, $J_{12,F} = 3.6$, $J_{13,F} = 2.3$, $J_{13,F'} = 2.3$, $J_{14,15} = 70.3$, $J_{14,17} = 3.4$ Hz.

8 Röntgenstrukturanalysen

8.1 B2F3PyMeOH 76

Summenformel	C ₁₈ H ₁₃ F ₂ NO	
Molgewicht	297.29 g/mol	
Kristallgröße	0.475 x 0.325 x 0.10 mm ³ , farbloses Prisma	
Raumgruppe	P2 ₁ /n (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 9.006(2) Å	α = 90.00°
	b = 11.642(2) Å	β = 106.48(2)°
	c = 14.143(4) Å	γ = 90.00°
	V = 1421.9(6) Å ³	z = 4 F(000) = 616
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.389 g cm ⁻³	
_diffn_radiation_wavelength	0.71093	
_diffn_radiation_type	MoK α	
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'	
_diffn_radiation_monochromator	graphite	
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'	
_diffn_measurement_method	\w/2\q	
_diffn_standards_number	3	
_diffn_standards_interval_time	120	
_diffn_standards_decay_%	5.2	
_diffn_reflns_number	4328	
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0986	
_diffn_reflns_av_sigma/netI	0.1305	
_diffn_reflns_limit_h_min	-11	
_diffn_reflns_limit_h_max	4	
_diffn_reflns_limit_k_min	-14	
_diffn_reflns_limit_k_max	0	
_diffn_reflns_limit_l_min	-17	
_diffn_reflns_limit_l_max	17	
_diffn_reflns_theta_min	2.31	
_diffn_reflns_theta_max	25.96	
_reflns_number_total	2781	
_reflns_number_gt	1432	
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)	

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc

_refine_ls_weighting_details	
	'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.1098P)^2^+0.1180P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	2781
_refine_ls_number_parameters	199
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.1541
_refine_ls_R_factor_gt	0.0648
_refine_ls_wR_factor_ref	0.2124
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1763
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.022
_refine_ls_restrained_S_all	1.022
_refine_ls_shift/su_max	0.000
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

8.1.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.4848(4)	0.2406(3)	0.3134(2)	0.0369(8)
C(2)	0.4243(4)	0.1920(3)	0.2077(2)	0.0361(8)
C(3)	0.3540(4)	0.2586(3)	0.1265(2)	0.0433(9)
H(3)	0.3389	0.3362	0.1361	0.052
C(4)	0.3326(4)	0.1057(4)	0.0221(3)	0.0445(9)
H(4)	0.3049	0.0760	-0.0416	0.053
C(5)	0.3977(4)	0.0339(4)	0.0976(3)	0.0460(10)
H(5)	0.4112	-0.0435	0.0858	0.055
C(6)	0.4440(4)	0.0770(3)	0.1931(3)	0.0402(9)
H(6)	0.4876	0.0289	0.2462	0.048
C(7)	0.3671(4)	0.2096(3)	0.3701(2)	0.0398(8)
C(8)	0.4118(6)	0.1433(4)	0.4558(3)	0.0600(12)
H(8)	0.5137	0.1182	0.4789	0.072
C(9)	0.3072(7)	0.1142(4)	0.5069(3)	0.0754(15)
H(9)	0.3396	0.0714	0.5646	0.091
C(10)	0.1551(7)	0.1487(5)	0.4723(4)	0.0750(16)
H(10)	0.0846	0.1268	0.5059	0.090
C(11)	0.1066(5)	0.2144(4)	0.3897(3)	0.0578(12)
H(12)	0.0045	0.2393	0.3670	0.069
C(12)	0.2142(5)	0.2428(3)	0.3406(3)	0.0440(9)
C(13)	0.5170(4)	0.3694(3)	0.3145(2)	0.0361(8)
C(14)	0.4601(4)	0.4485(3)	0.3674(2)	0.0384(8)
H(14)	0.3903	0.4240	0.4006	0.046
C(15)	0.5022(5)	0.5625(3)	0.3732(3)	0.0484(10)
H(15)	0.4615	0.6131	0.4103	0.058
C(16)	0.6036(5)	0.6015(4)	0.3246(3)	0.0512(10)
H(16)	0.6329	0.6784	0.3286	0.061
C(17)	0.6623(5)	0.5249(4)	0.2690(3)	0.0508(11)
H(17)	0.7303	0.5500	0.2347	0.061
C(18)	0.6193(4)	0.4132(3)	0.2655(2)	0.0406(9)
O(1)	0.6251(3)	0.1813(2)	0.35480(18)	0.0289(6)
H(1)O	0.6599	0.2010	0.4069	0.035
N(1)	0.3061(4)	0.2167(3)	0.0340(2)	0.0696(9)
F(1)	0.1633(3)	0.3087(2)	0.25816(17)	0.0570(7)
F(2)	0.6820(3)	0.3400(2)	0.21296(17)	0.0636(7)

8.1.2 Bindungslängen (\AA)

C(1)-O(1)	1.413(4)	C(9)-H(9)	0.9300
C(1)-C(13)	1.526(5)	C(10)-C(11)	1.361(7)
C(1)-C(7)	1.543(5)	C(10)-H(10)	0.9300
C(1)-C(2)	1.547(4)	C(11)-C(12)	1.383(5)
C(2)-C(6)	1.374(5)	C(11)-H(12)	0.9300
C(2)-C(3)	1.381(5)	C(12)-F(1)	1.363(4)
C(3)-N(1)	1.347(4)	C(13)-C(14)	1.374(5)
C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-C(18)	1.396(5)
C(4)-N(1)	1.334(5)	C(14)-C(15)	1.376(5)
C(4)-C(5)	1.352(5)	C(14)-H(14)	0.9300
C(4)-H(4)	0.9300	C(15)-C(16)	1.368(5)
C(5)-C(6)	1.389(5)	C(15)-H(15)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(16)-C(17)	1.389(6)
C(6)-H(6)	0.9300	C(16)-H(16)	0.9300
C(7)-C(12)	1.376(5)	C(17)-C(18)	1.354(6)
C(7)-C(8)	1.396(5)	C(17)-H(17)	0.9300
C(8)-C(9)	1.382(6)	C(18)-F(2)	1.355(4)
C(8)-H(8)	0.9300	O(1)-H(1)O	0.7500
C(9)-C(10)	1.377(8)		

8.1.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(13)	109.3(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.9(4)
O(1)-C(1)-C(7)	109.6(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.5
C(13)-C(1)-C(7)	112.5(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.5
O(1)-C(1)-C(2)	104.5(3)	C(10)-C(11)-C(12)	117.7(4)
C(13)-C(1)-C(2)	112.5(3)	C(10)-C(11)-H(12)	121.1
C(7)-C(1)-C(2)	108.2(3)	C(12)-C(11)-H(12)	121.1
C(6)-C(2)-C(3)	118.1(3)	-F(1)-C(12)-C(7)	118.9(3)
C(6)-C(2)-C(1)	118.5(3)	-F(1)-C(12)-C(11)	116.8(4)
C(3)-C(2)-C(1)	123.5(3)	C(7)-C(12)-C(11)	124.3(4)
N(1)-C(3)-C(2)	123.3(4)	C(14)-C(13)-C(18)	115.2(3)
N(1)-C(3)-H(3)	118.3	C(14)-C(13)-C(1)	124.4(3)
C(2)-C(3)-H(3)	118.3	C(18)-C(13)-C(1)	120.3(3)
N(1)-C(4)-C(5)	123.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)	122.7(3)
N(1)-C(4)-H(4)	118.3	C(13)-C(14)-H(14)	118.6
C(5)-C(4)-H(4)	118.3	C(15)-C(14)-H(14)	118.6
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.1(4)
C(4)-C(5)-H(5)	120.4	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(6)-C(5)-H(5)	120.4	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(2)-C(6)-C(5)	118.8(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.2(4)
C(2)-C(6)-H(6)	120.6	C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(5)-C(6)-H(6)	120.6	C(17)-C(16)-H(16)	120.4
C(12)-C(7)-C(8)	115.9(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.1(3)
C(12)-C(7)-C(1)	123.5(3)	C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(8)-C(7)-C(1)	120.6(4)	C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(5)	C(17)-C(18)-F(2)	117.7(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.4	C(17)-C(18)-C(13)	123.7(4)
C(7)-C(8)-H(8)	119.4	-F(2)-C(18)-C(13)	118.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.9(4)	C(1)-O(1)-H(1)O	109.5
C(10)-C(9)-H(9)	120.0	C(4)-N(1)-C(3)	117.0(3)
C(8)-C(9)-H(9)	120.0		

8.1.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.041(2)	0.048(2)	0.0206(16)	-0.0011(15)	0.0068(14)	0.0015(17)
C(2)	0.0355(19)	0.048(2)	0.0250(17)	-0.0026(15)	0.0087(14)	0.0007(16)
C(3)	0.046(2)	0.055(2)	0.0257(17)	-0.0043(16)	0.0053(15)	0.0001(18)
C(4)	0.045(2)	0.060(2)	0.0264(18)	-0.0130(17)	0.0066(16)	-0.0011(18)
C(5)	0.046(2)	0.052(2)	0.041(2)	-0.0135(18)	0.0117(18)	-0.0065(18)

C(6)	0.039(2)	0.049(2)	0.0317(18)	-0.0002(16)	0.0091(15)	0.0014(17)
C(7)	0.054(2)	0.0406(19)	0.0269(17)	-0.0021(15)	0.0141(16)	0.0003(17)
C(8)	0.084(3)	0.064(3)	0.035(2)	0.010(2)	0.022(2)	0.006(2)
C(9)	0.106(4)	0.084(3)	0.050(3)	0.019(3)	0.043(3)	0.004(3)
C(10)	0.101(4)	0.082(3)	0.061(3)	-0.008(3)	0.053(3)	-0.025(3)
C(11)	0.062(3)	0.066(3)	0.054(3)	-0.016(2)	0.030(2)	-0.015(2)
C(12)	0.056(2)	0.044(2)	0.0347(19)	-0.0043(16)	0.0164(17)	-0.0041(18)
C(13)	0.0358(18)	0.048(2)	0.0229(16)	0.0043(15)	0.0058(14)	0.0039(16)
C(14)	0.0368(19)	0.046(2)	0.0320(18)	-0.0017(16)	0.0095(15)	0.0014(16)
C(15)	0.052(2)	0.050(2)	0.039(2)	-0.0045(18)	0.0054(18)	0.0002(19)
C(16)	0.053(2)	0.048(2)	0.046(2)	0.0074(19)	0.0039(19)	-0.0080(19)
C(17)	0.043(2)	0.071(3)	0.036(2)	0.017(2)	0.0077(18)	-0.004(2)
C(18)	0.0390(19)	0.057(2)	0.0251(17)	0.0055(16)	0.0081(15)	0.0081(18)
O(1)	0.0313(14)	0.0383(15)	0.0124(11)	-0.0040(11)	-0.0012(10)	0.0125(12)
N(1)	0.071(2)	0.097(3)	0.0369(16)	-0.0011(17)	0.0082(15)	-0.0057(19)
F(1)	0.0481(13)	0.0743(16)	0.0472(14)	0.0088(11)	0.0113(11)	0.0070(11)
F(2)	0.0653(15)	0.0876(18)	0.0491(14)	-0.0067(13)	0.0345(12)	0.0012(13)

8.1.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	37.9(4)	C(1)-C(7)-C(12)-F(1)	-1.5(5)
C(13)-C(1)-C(2)-C(6)	156.4(3)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.2(6)
C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	-78.8(4)	C(1)-C(7)-C(12)-C(11)	179.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-140.8(3)	C(10)-C(11)-C(12)-F(1)	-179.9(4)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	-22.4(5)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.4(6)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	102.5(4)	O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	-116.1(3)
C(6)-C(2)-C(3)-N(1)	-1.0(5)	C(7)-C(1)-C(13)-C(14)	5.9(5)
C(1)-C(2)-C(3)-N(1)	177.7(3)	C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	128.3(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.8(6)	O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	58.9(4)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	2.3(5)	C(7)-C(1)-C(13)-C(18)	-179.1(3)
C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	-176.5(3)	C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	-56.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-1.0(5)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.9(5)
O(1)-C(1)-C(7)-C(12)	-172.2(3)	C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	174.3(3)
C(13)-C(1)-C(7)-C(12)	66.0(4)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.5(6)
C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	-58.8(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.4(6)
O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	7.1(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.9(6)
C(13)-C(1)-C(7)-C(8)	-114.7(4)	C(16)-C(17)-C(18)-F(2)	-178.2(3)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	120.4(4)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.5(6)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.3(6)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.4(5)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.6(4)	C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-175.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.4(8)	C(14)-C(13)-C(18)-F(2)	179.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.1(8)	C(1)-C(13)-C(18)-F(2)	3.6(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.5(7)	C(5)-C(4)-N(1)-C(3)	3.1(5)
C(8)-C(7)-C(12)-F(1)	179.3(3)	C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	-1.6(5)

8.2 B2,6F3PyMeOH 90

Summenformel	C ₁₈ H ₁₁ F ₄ NO	
Molgewicht	333.28 g/mol	
Kristallgröße	0.60 x 0.48 x 0.40 mm ³ , hellgelbes Prisma	
Raumgruppe	P21/c (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 15.775(2) Å	α = 90.00°
	b = 7.1201(9) Å	β = 115.82°
	c = 14.922(2) Å	γ = 90.00°
	V = 1508.7(3) Å ³	z = 4 F(000) = 680
Temperatur	303(2) K	
Dichte	1.467 g cm ⁻³	

_diffn_radiation_wavelength	0.71093
_diffn_radiation_type	MoK α

_diffrn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator	graphite
_diffrn_measurement_device_type	'Xcalibur Sapphire CCD-Detector'
_diffrn_measurement_method	\w
_diffrn_standards_decay_%	0
_diffrn_reflns_number	11774
_diffrn_reflns_av_R_equivalents	0.0343
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0615
_diffrn_reflns_limit_h_min	-21
_diffrn_reflns_limit_h_max	21
_diffrn_reflns_limit_k_min	-10
_diffrn_reflns_limit_k_max	7
_diffrn_reflns_limit_l_min	-20
_diffrn_reflns_limit_l_max	20
_diffrn_reflns_theta_min	3.26
_diffrn_reflns_theta_max	30.21
_reflns_number_total	4160
_reflns_number_gt	1725
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R- factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.0655P)^2+0.0000P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	difmap
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	4160
_refine_ls_number_parameters	250
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.1167
_refine_ls_R_factor_gt	0.0449
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1246
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1022
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.814
_refine_ls_restrained_S_all	0.814
_refine_ls_shift/su_max	0.000
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

8.2.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_i$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.22628(12)	-0.1030(2)	-0.01487(11)	0.0418(4)
C(2)	0.16021(12)	-0.2716(2)	-0.05283(11)	0.0409(4)
C(3)	0.19122(13)	-0.4538(2)	-0.03469(13)	0.0456(4)
H(3)	0.2577(12)	-0.477(2)	0.0031(12)	0.055
C(4)	0.04562(15)	-0.5757(3)	-0.12160(16)	0.0625(6)
H(4)	0.0079(14)	-0.685(3)	-0.1464(15)	0.075
C(5)	0.00724(17)	-0.4002(3)	-0.1442(2)	0.0809(7)
H(5)	-0.0560(17)	-0.388(3)	-0.1812(17)	0.097
C(6)	0.06462(15)	-0.2462(3)	-0.11083(17)	0.0670(6)

H(6)	0.0411(14)	-0.124(3)	-0.1273(15)	0.080
C(7)	0.32521(12)	-0.1610(2)	-0.00153(13)	0.0444(4)
C(8)	0.35157(16)	-0.1632(3)	-0.07887(16)	0.0615(5)
C(9)	0.4403(2)	-0.2152(3)	-0.0674(3)	0.0834(9)
H(9)	0.4558(17)	-0.215(3)	-0.1172(19)	0.100
C(10)	0.5056(2)	-0.2724(4)	0.0225(3)	0.0903(9)
H(10)	0.5689(18)	-0.308(3)	0.0318(18)	0.108
C(11)	0.48365(16)	-0.2812(4)	0.1004(2)	0.0810(7)
H(11)	0.5268(17)	-0.329(3)	0.1665(18)	0.097
C(12)	0.39485(14)	-0.2277(3)	0.08638(16)	0.0607(5)
C(13)	0.23044(11)	-0.0163(2)	0.08120(11)	0.0394(4)
C(14)	0.28165(12)	0.1477(2)	0.11884(13)	0.0462(4)
C(15)	0.28401(15)	0.2461(3)	0.19804(15)	0.0557(5)
H(15)	0.3188(13)	0.353(3)	0.2173(14)	0.067
C(16)	0.23513(15)	0.1782(3)	0.24774(15)	0.0647(6)
H(16)	0.2375(14)	0.245(3)	0.3018(16)	0.078
C(17)	0.18618(15)	0.0141(3)	0.21775(15)	0.0624(6)
H(17)	0.1511(14)	-0.032(3)	0.2499(14)	0.075
C(18)	0.18456(13)	-0.0784(3)	0.13632(13)	0.0514(5)
N(1)	0.13644(11)	-0.60470(19)	-0.06748(11)	0.0511(4)
O(1)	0.18991(10)	0.03629(18)	-0.09059(9)	0.0609(4)
H(1)O	0.1780(14)	0.136(3)	-0.0686(15)	0.073
F(1)	0.28740(11)	-0.11606(18)	-0.17061(10)	0.0942(5)
F(2)	0.37493(9)	-0.2491(2)	0.16534(9)	0.0957(5)
F(3)	0.33335(7)	0.21509(14)	0.07285(8)	0.0614(3)
F(4)	0.13698(10)	-0.24204(17)	0.11195(9)	0.0832(4)

8.2.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.4229(18)	C(9)-H(9)	0.88(3)
C(1)-C(2)	1.528(2)	C(10)-C(11)	1.350(4)
C(1)-C(13)	1.536(2)	C(10)-H(10)	0.98(3)
C(1)-C(7)	1.541(2)	C(11)-C(12)	1.377(3)
C(2)-C(3)	1.372(2)	C(11)-H(11)	0.98(2)
C(2)-C(6)	1.385(3)	C(12)-F(2)	1.354(2)
C(3)-N(1)	1.331(2)	C(13)-C(18)	1.384(2)
C(3)-H(3)	0.965(16)	C(13)-C(14)	1.391(2)
C(4)-N(1)	1.319(2)	C(14)-C(15)	1.361(2)
C(4)-C(5)	1.365(3)	C(14)-F(3)	1.3617(19)
C(4)-H(4)	0.95(2)	C(15)-C(16)	1.370(3)
C(5)-C(6)	1.370(3)	C(15)-H(15)	0.906(19)
C(5)-H(5)	0.91(2)	C(16)-C(17)	1.364(3)
C(6)-H(6)	0.94(2)	C(16)-H(16)	0.92(2)
C(7)-C(12)	1.378(3)	C(17)-C(18)	1.373(3)
C(7)-C(8)	1.387(2)	C(17)-H(17)	0.93(2)
C(8)-F(1)	1.343(2)	C(18)-F(4)	1.348(2)
C(8)-C(9)	1.385(3)	O(1)-H(1)O	0.84(2)
C(9)-C(10)	1.349(4)		

8.2.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)	106.21(13)	N(1)-C(3)-H(3)	116.2(11)
O(1)-C(1)-C(13)	107.43(12)	C(2)-C(3)-H(3)	118.9(11)
C(2)-C(1)-C(13)	114.01(13)	N(1)-C(4)-C(5)	122.8(2)
O(1)-C(1)-C(7)	108.96(13)	N(1)-C(4)-H(4)	116.1(12)
C(2)-C(1)-C(7)	109.03(13)	C(5)-C(4)-H(4)	121.1(12)
C(13)-C(1)-C(7)	110.98(13)	C(4)-C(5)-C(6)	119.4(2)
C(3)-C(2)-C(6)	116.38(17)	C(4)-C(5)-H(5)	119.3(15)
C(3)-C(2)-C(1)	122.90(15)	C(6)-C(5)-H(5)	121.3(15)
C(6)-C(2)-C(1)	120.70(15)	C(5)-C(6)-C(2)	119.35(19)
N(1)-C(3)-C(2)	124.91(17)	C(5)-C(6)-H(6)	121.6(13)

C(2)-C(6)-H(6)	119.0(12)	C(18)-C(13)-C(1)	127.27(15)
C(12)-C(7)-C(8)	112.63(17)	C(14)-C(13)-C(1)	119.69(14)
C(12)-C(7)-C(1)	123.92(15)	C(15)-C(14)-F(3)	117.40(17)
C(8)-C(7)-C(1)	123.32(17)	C(15)-C(14)-C(13)	125.06(18)
F(1)-C(8)-C(9)	117.7(2)	F(3)-C(14)-C(13)	117.54(14)
F(1)-C(8)-C(7)	118.64(18)	C(14)-C(15)-C(16)	118.6(2)
C(9)-C(8)-C(7)	123.6(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.3(12)
C(10)-C(9)-C(8)	119.7(3)	C(16)-C(15)-H(15)	122.0(12)
C(10)-C(9)-H(9)	118.0(16)	C(17)-C(16)-C(15)	119.77(19)
C(8)-C(9)-H(9)	122.3(17)	C(17)-C(16)-H(16)	121.9(13)
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)	C(15)-C(16)-H(16)	118.3(13)
C(9)-C(10)-H(10)	120.5(15)	C(16)-C(17)-C(18)	119.4(2)
C(11)-C(10)-H(10)	119.5(16)	C(16)-C(17)-H(17)	120.6(13)
C(10)-C(11)-C(12)	118.8(3)	C(18)-C(17)-H(17)	119.9(13)
C(10)-C(11)-H(11)	123.7(15)	F(4)-C(18)-C(17)	116.56(17)
C(12)-C(11)-H(11)	117.4(15)	F(4)-C(18)-C(13)	119.35(15)
F(2)-C(12)-C(11)	116.3(2)	C(17)-C(18)-C(13)	124.07(19)
F(2)-C(12)-C(7)	118.45(16)	C(4)-N(1)-C(3)	117.18(16)
C(11)-C(12)-C(7)	125.2(2)	C(1)-O(1)-H(1)O	111.2(14)
C(18)-C(13)-C(14)	112.98(15)		

8.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.0584(11)	0.0342(9)	0.0365(9)	0.0043(7)	0.0241(8)	0.0045(8)
C(2)	0.0499(10)	0.0390(9)	0.0361(9)	0.0006(7)	0.0208(8)	0.0054(8)
C(3)	0.0475(10)	0.0381(10)	0.0490(10)	0.0043(8)	0.0189(9)	0.0046(8)
C(4)	0.0569(13)	0.0540(12)	0.0725(14)	-0.0103(11)	0.0245(11)	-0.0103(11)
C(5)	0.0485(12)	0.0699(15)	0.0997(19)	-0.0084(13)	0.0093(12)	0.0024(12)
C(6)	0.0582(13)	0.0492(12)	0.0798(15)	0.0002(11)	0.0171(11)	0.0146(11)
C(7)	0.0580(11)	0.0333(9)	0.0530(11)	-0.0063(8)	0.0344(10)	-0.0038(8)
C(8)	0.0911(16)	0.0405(10)	0.0745(15)	-0.0002(10)	0.0562(13)	-0.0034(10)
C(9)	0.113(2)	0.0534(13)	0.136(3)	-0.0106(15)	0.103(2)	-0.0061(14)
C(10)	0.0746(18)	0.0682(16)	0.153(3)	-0.0220(18)	0.072(2)	-0.0065(14)
C(11)	0.0561(14)	0.0808(17)	0.1003(19)	-0.0201(14)	0.0287(14)	0.0064(12)
C(12)	0.0581(13)	0.0667(13)	0.0624(13)	-0.0073(10)	0.0308(11)	0.0068(10)
C(13)	0.0468(10)	0.0371(9)	0.0377(9)	0.0002(7)	0.0214(8)	0.0048(8)
C(14)	0.0500(10)	0.0441(10)	0.0475(10)	0.0003(8)	0.0239(9)	0.0058(8)
C(15)	0.0590(12)	0.0471(11)	0.0554(12)	-0.0139(9)	0.0197(10)	0.0022(9)
C(16)	0.0707(14)	0.0748(15)	0.0499(12)	-0.0167(11)	0.0275(11)	0.0104(12)
C(17)	0.0682(14)	0.0786(15)	0.0536(12)	-0.0051(11)	0.0389(11)	0.0043(12)
C(18)	0.0574(11)	0.0537(11)	0.0504(11)	-0.0043(9)	0.0302(9)	-0.0043(9)
N(1)	0.0554(10)	0.0411(8)	0.0576(9)	-0.0003(7)	0.0253(8)	-0.0024(7)
O(1)	0.1007(11)	0.0399(7)	0.0460(7)	0.0094(6)	0.0356(7)	0.0168(7)
F(1)	0.1589(13)	0.0823(9)	0.0723(9)	0.0116(7)	0.0791(9)	0.0280(8)
F(2)	0.0908(10)	0.1404(13)	0.0551(7)	0.0222(7)	0.0309(7)	0.0565(8)
F(3)	0.0724(7)	0.0491(6)	0.0749(8)	-0.0040(5)	0.0434(6)	-0.0098(5)
F(4)	0.1136(10)	0.0828(9)	0.0813(9)	-0.0212(7)	0.0685(8)	-0.0421(7)

8.2.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	143.76(15)	C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	1.5(3)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	-98.14(18)	C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	179.6(2)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	26.5(2)	O(1)-C(1)-C(7)-C(12)	152.10(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-34.3(2)	C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	-92.39(19)
C(13)-C(1)-C(2)-C(6)	83.8(2)	C(13)-C(1)-C(7)-C(12)	34.0(2)
C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	-151.56(17)	O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	-32.3(2)
C(6)-C(2)-C(3)-N(1)	-0.8(3)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	83.23(19)
C(1)-C(2)-C(3)-N(1)	-178.97(15)	C(13)-C(1)-C(7)-C(8)	-150.37(15)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	0.7(4)	C(12)-C(7)-C(8)-F(1)	174.71(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-1.4(4)	C(1)-C(7)-C(8)-F(1)	-1.4(3)

C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-3.9(3)	C(7)-C(1)-C(13)-C(14)	61.92(18)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	180.00(17)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-3.4(2)
F(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-176.8(2)	C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	174.06(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.8(3)	C(18)-C(13)-C(14)-F(3)	176.70(15)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.0(4)	C(1)-C(13)-C(14)-F(3)	-5.8(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.2(4)	F(3)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.89(16)
C(10)-C(11)-C(12)-F(2)	176.5(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.3(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.5(3)
C(8)-C(7)-C(12)-F(2)	-174.03(16)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.7(3)
C(1)-C(7)-C(12)-F(2)	2.0(3)	C(16)-C(17)-C(18)-F(4)	178.39(18)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	3.7(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.3(3)
C(1)-C(7)-C(12)-C(11)	179.76(18)	C(14)-C(13)-C(18)-F(4)	-175.94(16)
O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	119.95(18)	C(1)-C(13)-C(18)-F(4)	6.8(3)
C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	2.6(2)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	2.1(3)
C(7)-C(1)-C(13)-C(18)	-121.03(18)	C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-175.12(17)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	-57.10(18)	C(5)-C(4)-N(1)-C(3)	-0.1(3)
C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	-174.50(14)	C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	0.1(3)

8.3 B2,6F3PyMA 71

Summenformel	C ₂₂ H ₁₅ F ₄ NO ₂
Molgewicht	401.35 g/mol
Kristallgröße	0.44 x 0.26 x 0.22 mm ³ , hellbraunes Prisma
Raumgruppe	P212121 (orthorhombisch)
Gitterkonstanten	a = 10.0850(10) Å α = 90.00° b = 12.805(2) Å β = 90.00° c = 14.369(2) Å γ = 90.00° V = 1855.6(4) Å ³ z = 4 F(000) = 824
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.437 g cm ⁻³

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK _α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega scans
_diffn_reflns_number	14731
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0539
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0943
_diffn_reflns_limit_h_min	-14
_diffn_reflns_limit_h_max	13
_diffn_reflns_limit_k_min	-14
_diffn_reflns_limit_k_max	17
_diffn_reflns_limit_l_min	-20
_diffn_reflns_limit_l_max	19
_diffn_reflns_theta_min	3.48
_diffn_reflns_theta_max	30.06
_reflns_number_total	5077
_reflns_number_gt	2390
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F² against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F², conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F². The threshold expression of F² > 2sigma(F²) is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F² are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full

_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.0359P)^2+0.0000P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	mixed
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_abs_structure_details	'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack	-0.7(8)
_refine_ls_number_reflns	5077
_refine_ls_number_parameters	298
_refine_ls_number_restraints	2
_refine_ls_R_factor_all	0.1399
_refine_ls_R_factor_gt	0.0480
_refine_ls_wR_factor_ref	0.0992
_refine_ls_wR_factor_gt	0.0772
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.895
_refine_ls_restrained_S_all	0.895
_refine_ls_shift/su_max	0.058
_refine_ls_shift/su_mean	0.010

8.3.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	-0.0648(2)	-0.51927(17)	-0.64241(17)	0.0402(6)
C(2)	-0.1647(2)	-0.57563(18)	-0.70504(17)	0.0400(6)
C(3)	-0.2995(2)	-0.5585(2)	-0.6914(2)	0.0508(7)
H(3)	-0.334(2)	-0.5049(19)	-0.6425(17)	0.061
C(4)	-0.3568(3)	-0.6777(3)	-0.8006(2)	0.0628(9)
H(4)	-0.428(3)	-0.712(2)	-0.826(2)	0.075
C(5)	-0.2266(3)	-0.7013(2)	-0.8189(2)	0.0565(7)
H(5)	-0.202(3)	-0.7537(19)	-0.8665(19)	0.068
C(6)	-0.1297(3)	-0.6500(2)	-0.76986(19)	0.0486(7)
H(6)	-0.029(2)	-0.664(2)	-0.7747(17)	0.058
C(7)	0.0678(2)	-0.49937(18)	-0.69108(17)	0.0406(6)
C(8)	0.0699(3)	-0.45688(19)	-0.7797(2)	0.0513(7)
C(9)	0.1820(3)	-0.4340(2)	-0.8302(3)	0.0642(8)
H(9)	0.176(3)	-0.399(2)	-0.890(2)	0.077
C(10)	0.3024(4)	-0.4546(3)	-0.7890(3)	0.0778(12)
H(10)	0.376(3)	-0.440(2)	-0.818(2)	0.093
C(11)	0.3089(3)	-0.4921(3)	-0.6995(3)	0.0710(10)
H(11)	0.390(3)	-0.510(2)	-0.671(2)	0.085
C(12)	0.1936(3)	-0.5113(2)	-0.6529(2)	0.0539(7)
C(13)	-0.0623(2)	-0.58456(18)	-0.55311(18)	0.0414(6)
C(14)	0.0015(3)	-0.6803(2)	-0.5504(2)	0.0506(7)
C(15)	-0.0027(4)	-0.7481(2)	-0.4770(3)	0.0662(9)
H(15)	0.052(3)	-0.804(2)	-0.479(2)	0.079
C(16)	-0.0771(4)	-0.7230(3)	-0.4011(2)	0.0687(9)
H(16)	-0.084(3)	-0.771(2)	-0.350(2)	0.082
C(17)	-0.1471(3)	-0.6315(3)	-0.3997(2)	0.0635(8)
H(17)	-0.197(3)	-0.611(2)	-0.349(2)	0.076
C(18)	-0.1397(3)	-0.5660(2)	-0.4755(2)	0.0505(7)
C(19)	-0.0644(3)	-0.34629(19)	-0.5735(2)	0.0496(7)
C(20)	-0.1382(3)	-0.2453(2)	-0.5747(2)	0.0598(8)
C(21)	-0.2522(4)	-0.2353(3)	-0.6315(3)	0.0981(13)
H(21)A	-0.3000	-0.1734	-0.6143	0.118
H(21)B	-0.3082	-0.2953	-0.6232	0.118
H(21)C	-0.2259	-0.2305	-0.6956	0.118

C(22)	-0.0867(5)	-0.1664(3)	-0.5204(3)	0.0862(11)
H(22)A	-0.138(3)	-0.1037(19)	-0.521(2)	0.103
H(22)B	0.001(2)	-0.176(3)	-0.495(2)	0.103
N(1)	-0.3948(2)	-0.6085(2)	-0.73758(19)	0.0657(7)
O(1)	-0.12516(15)	-0.41728(12)	-0.62900(12)	0.0471(4)
O(2)	0.0339(2)	-0.36392(14)	-0.53049(16)	0.0684(6)
F(1)	-0.04751(15)	-0.43551(12)	-0.82096(11)	0.0676(5)
F(2)	0.20710(15)	-0.54503(12)	-0.56409(12)	0.0706(5)
F(3)	0.07196(16)	-0.70900(11)	-0.62708(12)	0.0668(4)
F(4)	-0.21541(17)	-0.47933(13)	-0.47132(12)	0.0752(5)

8.3.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.454(3)	C(11)-H(11)	0.94(3)
C(1)-C(13)	1.532(3)	C(12)-F(2)	1.355(3)
C(1)-C(7)	1.531(3)	C(13)-C(18)	1.382(3)
C(1)-C(2)	1.532(3)	C(13)-C(14)	1.385(3)
C(2)-C(6)	1.378(3)	C(14)-F(3)	1.361(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(14)-C(15)	1.368(4)
C(3)-N(1)	1.332(3)	C(15)-C(16)	1.363(4)
C(3)-H(3)	1.04(3)	C(15)-H(15)	0.90(3)
C(4)-N(1)	1.324(4)	C(16)-C(17)	1.367(4)
C(4)-C(5)	1.373(4)	C(16)-H(16)	0.95(3)
C(4)-H(4)	0.92(3)	C(17)-C(18)	1.377(4)
C(5)-C(6)	1.372(4)	C(17)-H(17)	0.93(3)
C(5)-H(5)	0.99(3)	C(18)-F(4)	1.349(3)
C(6)-H(6)	1.04(2)	C(19)-O(2)	1.190(3)
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(19)-O(1)	1.356(3)
C(7)-C(12)	1.390(4)	C(19)-C(20)	1.492(4)
C(8)-F(1)	1.352(3)	C(20)-C(22)	1.378(4)
C(8)-C(9)	1.376(4)	C(20)-C(21)	1.416(4)
C(9)-C(10)	1.376(5)	C(21)-H(21)A	0.9600
C(9)-H(9)	0.97(3)	C(21)-H(21)B	0.9600
C(10)-C(11)	1.374(5)	C(21)-H(21)C	0.9600
C(10)-H(10)	0.87(3)	C(22)-H(22)A	0.957(18)
C(11)-C(12)	1.364(4)	C(22)-H(22)B	0.968(18)

8.3.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(13)	112.72(19)	C(8)-C(7)-C(1)	119.9(2)
O(1)-C(1)-C(7)	106.09(17)	C(12)-C(7)-C(1)	126.8(2)
C(13)-C(1)-C(7)	117.4(2)	F(1)-C(8)-C(9)	116.5(3)
O(1)-C(1)-C(2)	103.02(18)	F(1)-C(8)-C(7)	118.0(2)
C(13)-C(1)-C(2)	104.22(18)	C(9)-C(8)-C(7)	125.5(3)
C(7)-C(1)-C(2)	112.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	117.2(3)
C(6)-C(2)-C(3)	117.0(2)	C(8)-C(9)-H(9)	120.9(18)
C(6)-C(2)-C(1)	123.6(2)	C(10)-C(9)-H(9)	121.7(18)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.8(3)
N(1)-C(3)-C(2)	124.0(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119(2)
N(1)-C(3)-H(3)	114.3(13)	C(9)-C(10)-H(10)	120(2)
C(2)-C(3)-H(3)	121.7(13)	C(12)-C(11)-C(10)	118.8(3)
N(1)-C(4)-C(5)	123.7(3)	C(12)-C(11)-H(11)	119.1(19)
N(1)-C(4)-H(4)	111.4(18)	C(10)-C(11)-H(11)	121.9(19)
C(5)-C(4)-H(4)	124.6(18)	F(2)-C(12)-C(11)	115.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.5(3)	F(2)-C(12)-C(7)	119.9(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.9(16)	C(11)-C(12)-C(7)	124.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	121.6(16)	C(18)-C(13)-C(14)	113.1(2)
C(5)-C(6)-C(2)	119.7(3)	C(18)-C(13)-C(1)	125.0(2)
C(5)-C(6)-H(6)	125.7(14)	C(14)-C(13)-C(1)	120.9(2)
C(2)-C(6)-H(6)	114.5(14)	F(3)-C(14)-C(15)	118.0(3)
C(8)-C(7)-C(12)	113.1(3)	F(3)-C(14)-C(13)	117.3(2)

C(15)-C(14)-C(13)	124.7(3)	O(1)-C(19)-C(20)	110.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.0(3)	C(22)-C(20)-C(21)	124.5(3)
C(14)-C(15)-H(15)	117(2)	C(22)-C(20)-C(19)	116.2(3)
C(16)-C(15)-H(15)	124(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.3(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(3)	C(20)-C(21)-H(21)A	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	120.0(18)	C(20)-C(21)-H(21)B	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	120.0(18)	H(21)A-C(21)-H(21)B	109.5
C(16)-C(17)-C(18)	118.8(3)	C(20)-C(21)-H(21)C	109.5
C(16)-C(17)-H(17)	122.2(19)	H(21)A-C(21)-H(21)C	109.5
C(18)-C(17)-H(17)	118.9(19)	H(21)B-C(21)-H(21)C	109.5
F(4)-C(18)-C(17)	115.8(3)	C(20)-C(22)-H(22)A	114(2)
F(4)-C(18)-C(13)	119.8(2)	C(20)-C(22)-H(22)B	118(2)
C(17)-C(18)-C(13)	124.4(3)	H(22)A-C(22)-H(22)B	128(3)
O(2)-C(19)-O(1)	123.7(2)	C(4)-N(1)-C(3)	117.0(3)
O(2)-C(19)-C(20)	125.9(3)	C(19)-O(1)-C(1)	119.4(2)

8.3.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.0351(12)	0.0351(13)	0.0503(15)	-0.0028(12)	0.0008(13)	0.0061(11)
C(2)	0.0368(14)	0.0392(13)	0.0439(15)	0.0055(12)	0.0018(12)	0.0042(12)
C(3)	0.0358(15)	0.0604(17)	0.0562(18)	-0.0032(14)	0.0045(14)	0.0019(14)
C(4)	0.052(2)	0.071(2)	0.065(2)	-0.0038(17)	-0.0074(18)	-0.0121(17)
C(5)	0.0530(18)	0.0577(18)	0.059(2)	-0.0093(15)	0.0012(16)	0.0001(15)
C(6)	0.0377(14)	0.0497(16)	0.0583(17)	-0.0059(14)	-0.0025(14)	0.0006(14)
C(7)	0.0324(13)	0.0379(13)	0.0514(15)	-0.0075(12)	0.0027(14)	0.0026(12)
C(8)	0.0485(16)	0.0398(14)	0.0657(19)	-0.0012(14)	0.0091(17)	-0.0027(14)
C(9)	0.063(2)	0.0557(18)	0.074(2)	-0.0018(16)	0.0234(19)	-0.0091(16)
C(10)	0.052(2)	0.069(2)	0.113(3)	-0.019(2)	0.039(2)	-0.0167(18)
C(11)	0.0383(18)	0.065(2)	0.110(3)	-0.017(2)	0.012(2)	-0.0036(16)
C(12)	0.0421(17)	0.0490(16)	0.071(2)	-0.0133(15)	-0.0014(16)	0.0008(14)
C(13)	0.0396(13)	0.0399(13)	0.0448(15)	-0.0044(12)	-0.0038(14)	-0.0006(12)
C(14)	0.0489(16)	0.0468(16)	0.056(2)	-0.0004(15)	0.0004(15)	0.0032(13)
C(15)	0.072(2)	0.0504(18)	0.076(2)	0.0104(19)	-0.014(2)	0.0059(17)
C(16)	0.074(2)	0.070(2)	0.062(2)	0.0171(18)	-0.009(2)	-0.013(2)
C(17)	0.064(2)	0.071(2)	0.055(2)	0.0012(17)	0.0016(16)	-0.0089(18)
C(18)	0.0476(16)	0.0439(15)	0.0598(18)	-0.0005(15)	-0.0015(15)	-0.0006(14)
C(19)	0.0582(18)	0.0406(15)	0.0499(17)	-0.0020(14)	0.0232(17)	-0.0067(16)
C(20)	0.080(2)	0.0413(16)	0.058(2)	-0.0002(14)	0.0270(19)	0.0041(16)
C(21)	0.094(3)	0.066(2)	0.134(4)	0.021(2)	0.028(3)	0.028(2)
C(22)	0.139(3)	0.0533(18)	0.066(2)	-0.0061(18)	0.015(3)	0.010(2)
N(1)	0.0388(14)	0.0817(18)	0.0768(18)	-0.0070(15)	-0.0013(13)	-0.0042(13)
O(1)	0.0434(9)	0.0375(9)	0.0603(11)	-0.0032(9)	0.0078(9)	0.0076(8)
O(2)	0.0669(15)	0.0567(12)	0.0815(15)	-0.0157(12)	-0.0049(13)	-0.0035(11)
F(1)	0.0628(10)	0.0716(10)	0.0684(10)	0.0217(9)	-0.0005(10)	-0.0022(9)
F(2)	0.0500(9)	0.0806(11)	0.0813(13)	-0.0015(10)	-0.0191(10)	0.0012(8)
F(3)	0.0736(10)	0.0528(8)	0.0740(11)	-0.0037(8)	0.0043(11)	0.0185(8)
F(4)	0.0826(12)	0.0691(10)	0.0737(11)	-0.0009(9)	0.0304(10)	0.0137(10)

8.3.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	148.7(2)	C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	1.5(4)
C(13)-C(1)-C(2)-C(6)	-93.5(3)	C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	175.9(2)
C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	34.8(3)	O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	-64.2(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-37.1(3)	C(13)-C(1)-C(7)-C(8)	168.8(2)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	80.8(3)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	47.8(3)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-150.9(2)	O(1)-C(1)-C(7)-C(12)	110.0(3)
C(6)-C(2)-C(3)-N(1)	-0.7(4)	C(13)-C(1)-C(7)-C(12)	-17.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-N(1)	-175.3(2)	C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	-138.0(2)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(5)	C(12)-C(7)-C(8)-F(1)	-175.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-1.0(4)	C(1)-C(7)-C(8)-F(1)	-0.8(3)

C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	4.2(4)	F(3)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.3(3)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	179.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.9(5)
F(1)-C(8)-C(9)-C(10)	179.5(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.6(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.4(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.8(5)	C(16)-C(17)-C(18)-F(4)	177.3(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.8(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-2.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)-F(2)	-178.0(3)	C(14)-C(13)-C(18)-F(4)	-175.2(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	2.5(4)	C(1)-C(13)-C(18)-F(4)	-6.7(4)
C(8)-C(7)-C(12)-F(2)	175.3(2)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	4.2(4)
C(1)-C(7)-C(12)-F(2)	0.8(4)	C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	172.7(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-5.2(4)	O(2)-C(19)-C(20)-C(22)	-0.3(4)
C(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-179.7(3)	O(1)-C(19)-C(20)-C(22)	179.6(3)
O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	17.9(3)	O(2)-C(19)-C(20)-C(21)	178.3(3)
C(7)-C(1)-C(13)-C(18)	141.6(2)	O(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.7(3)
C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	-93.1(3)	C(5)-C(4)-N(1)-C(3)	1.4(4)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	-174.4(2)	C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	-0.7(4)
C(7)-C(1)-C(13)-C(14)	-50.7(3)	O(2)-C(19)-O(1)-C(1)	-3.8(3)
C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	74.6(3)	C(20)-C(19)-O(1)-C(1)	176.19(19)
C(18)-C(13)-C(14)-F(3)	175.1(2)	C(13)-C(1)-O(1)-C(19)	66.2(3)
C(1)-C(13)-C(14)-F(3)	6.1(3)	C(7)-C(1)-O(1)-C(19)	-63.5(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-4.1(4)	C(2)-C(1)-O(1)-C(19)	177.97(18)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-173.1(3)		

8.4 6BiPyDBSOH 95

'Summenformel	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O	
Molgewicht	364.47 g/mol	
Kristallgröße	0.35 x 0.18 x 0.13 mm ³ , farbloses Prisma	
Raumgruppe	P-1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 8.806(2) Å	α = 85.03(2)°
	b = 10.033(3) Å	β = 86.06(3)°
	c = 10.912(2) Å	γ = 89.45(2)°
	V = 958.2(4) Å ³	z = 2 F(000) = 384
Temperatur	293(2) K	
Dichte	1.263 g cm ⁻³	

_diffn_radiation_wavelength	1.54060
_diffn_radiation_type	CuK\alpha
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'
_diffn_measurement_method	\w/2\q
_diffn_detector_area_resol_mean ?	
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	10.5
_diffn_reflns_number	5748
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0284
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0402
_diffn_reflns_limit_h_min	-10
_diffn_reflns_limit_h_max	5
_diffn_reflns_limit_k_min	-11
_diffn_reflns_limit_k_max	11
_diffn_reflns_limit_l_min	-13
_diffn_reflns_limit_l_max	13
_diffn_reflns_theta_min	4.07
_diffn_reflns_theta_max	66.82
_reflns_number_total	3400
_reflns_number_gt	2349

_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.1269P)^2+0.0638P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	difmap
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	SHELXL
_refine_ls_extinction_coef	0.0062(16)
_refine_ls_extinction_expression	' $F_c^{*2}=kFc[1+0.001xF_c^2/l^3\sin(2\theta)]^{-1/4}$ '
_refine_ls_number_reflns	3400
_refine_ls_number_parameters	314
_refine_ls_number_restraints	1
_refine_ls_R_factor_all	0.0963
_refine_ls_R_factor_gt	0.0664
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1978
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1736
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.053
_refine_ls_restrained_S_all	1.053
_refine_ls_shift/su_max	0.058
_refine_ls_shift/su_mean	0.003

8.4.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.0780(3)	0.2021(2)	0.76215(19)	0.0407(6)
C(2)	0.0122(3)	0.1892(2)	0.6360(2)	0.0387(5)
C(3)	-0.1421(3)	0.1830(3)	0.6243(2)	0.0444(6)
H(3)	-0.215(3)	0.195(3)	0.690(3)	0.053
C(4)	-0.1941(3)	0.1643(3)	0.5095(2)	0.0483(6)
H(4)	-0.301(4)	0.152(3)	0.501(3)	0.058
C(5)	-0.0896(3)	0.1539(2)	0.4114(2)	0.0451(6)
H(5)	-0.120(3)	0.145(3)	0.331(3)	0.054
C(6)	0.0647(3)	0.1605(2)	0.4312(2)	0.0409(6)
C(7)	0.1847(3)	0.1552(3)	0.3295(2)	0.0451(6)
C(8)	0.3320(4)	0.1927(4)	0.3458(3)	0.0747(10)
H(8)	0.354(4)	0.225(4)	0.427(3)	0.090
C(9)	0.4390(5)	0.1939(5)	0.2480(3)	0.0970(15)
H(9)	0.550(6)	0.200(4)	0.269(4)	0.116
C(10)	0.3979(4)	0.1552(4)	0.1366(3)	0.0827(12)
H(10)	0.474(5)	0.157(4)	0.063(4)	0.099
C(11)	0.2489(4)	0.1184(3)	0.1283(3)	0.0650(9)
H(11)	0.219(4)	0.092(3)	0.047(3)	0.078
C(12)	-0.0304(3)	0.2775(3)	0.8490(2)	0.0418(6)
C(13)	-0.0934(3)	0.2072(3)	0.9563(2)	0.0546(7)
H(13)	-0.067(4)	0.113(3)	0.969(3)	0.066
C(14)	-0.1899(4)	0.2657(5)	1.0387(3)	0.0705(10)
H(14)	-0.235(4)	0.212(4)	1.112(3)	0.085
C(15)	-0.2267(4)	0.3971(5)	1.0192(3)	0.0789(11)

H(15)	-0.290(5)	0.449(4)	1.072(4)	0.095
C(16)	-0.1647(4)	0.4706(4)	0.9145(3)	0.0668(9)
H(16)	-0.190(4)	0.556(4)	0.895(3)	0.080
C(17)	-0.0670(3)	0.4133(3)	0.8278(2)	0.0489(6)
C(18)	-0.0091(4)	0.5082(4)	0.7194(3)	0.0705(9)
H(18)A	-0.094(4)	0.544(4)	0.674(4)	0.085
H(18)B	0.029(4)	0.596(4)	0.754(3)	0.085
C(19)	0.1172(4)	0.4733(3)	0.6314(3)	0.0600(8)
H(19)A	0.154(4)	0.549(3)	0.585(3)	0.072
H(19)B	0.061(4)	0.415(3)	0.572(3)	0.072
C(20)	0.2491(3)	0.4005(3)	0.6870(2)	0.0517(7)
C(21)	0.3918(4)	0.4604(4)	0.6767(3)	0.0766(10)
H(21)	0.420(4)	0.544(4)	0.625(4)	0.092
C(22)	0.5136(4)	0.3987(6)	0.7282(4)	0.0929(14)
H(22)	0.608(5)	0.432(4)	0.728(4)	0.112
C(23)	0.4979(4)	0.2761(6)	0.7905(3)	0.0891(13)
H(23)	0.579(5)	0.225(4)	0.824(4)	0.107
C(24)	0.3581(3)	0.2094(4)	0.7979(3)	0.0654(9)
H(24)	0.359(4)	0.123(4)	0.837(3)	0.079
C(25)	0.2330(3)	0.2711(3)	0.7477(2)	0.0439(6)
N(1)	0.1144(2)	0.17638(19)	0.54190(17)	0.0411(5)
N(2)	0.1436(3)	0.1168(2)	0.22147(18)	0.0522(6)
O(1)	0.1010(2)	0.06908(18)	0.81360(16)	0.0518(5)
H(1)O	0.162(3)	0.012(3)	0.801(3)	0.062

8.4.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.420(3)	C(13)-C(14)	1.361(4)
C(1)-C(25)	1.528(3)	C(13)-H(13)	0.97(3)
C(1)-C(12)	1.539(3)	C(14)-C(15)	1.357(6)
C(1)-C(2)	1.546(3)	C(14)-H(14)	0.99(4)
C(2)-N(1)	1.332(3)	C(15)-C(16)	1.387(5)
C(2)-C(3)	1.376(4)	C(15)-H(15)	0.96(4)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(16)-C(17)	1.392(4)
C(3)-H(3)	0.95(3)	C(16)-H(16)	0.90(4)
C(4)-C(5)	1.373(4)	C(17)-C(18)	1.516(4)
C(4)-H(4)	0.96(3)	C(18)-C(19)	1.479(5)
C(5)-C(6)	1.394(4)	C(18)-H(18)A	0.97(4)
C(5)-H(5)	0.95(3)	C(18)-H(18)B	1.06(4)
C(6)-N(1)	1.335(3)	C(19)-C(20)	1.502(4)
C(6)-C(7)	1.483(3)	C(19)-H(19)A	0.93(3)
C(7)-N(2)	1.345(3)	C(19)-H(19)B	1.06(4)
C(7)-C(8)	1.381(4)	C(20)-C(21)	1.391(4)
C(8)-C(9)	1.374(4)	C(20)-C(25)	1.409(4)
C(8)-H(8)	1.01(4)	C(21)-C(22)	1.363(6)
C(9)-C(10)	1.380(5)	C(21)-H(21)	0.99(4)
C(9)-H(9)	1.02(5)	C(22)-C(23)	1.356(7)
C(10)-C(11)	1.378(5)	C(22)-H(22)	0.90(5)
C(10)-H(10)	1.01(4)	C(23)-C(24)	1.400(5)
C(11)-N(2)	1.327(4)	C(23)-H(23)	0.95(5)
C(11)-H(11)	1.00(4)	C(24)-C(25)	1.382(4)
C(12)-C(13)	1.397(4)	C(24)-H(24)	0.93(4)
C(12)-C(17)	1.400(4)	O(1)-H(1)O	0.796(18)

8.4.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(25)	107.4(2)	C(12)-C(1)-C(2)	112.2(2)
O(1)-C(1)-C(12)	110.17(18)	N(1)-C(2)-C(3)	122.6(2)
C(25)-C(1)-C(12)	109.33(19)	N(1)-C(2)-C(1)	115.6(2)
O(1)-C(1)-C(2)	105.83(18)	C(3)-C(2)-C(1)	121.7(2)
C(25)-C(1)-C(2)	111.70(18)	C(2)-C(3)-C(4)	119.0(2)

C(2)-C(3)-H(3)	122.7(18)	C(15)-C(16)-H(16)	123(2)
C(4)-C(3)-H(3)	118.3(18)	C(17)-C(16)-H(16)	115(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(3)	C(16)-C(17)-C(12)	118.2(3)
C(5)-C(4)-H(4)	121.1(18)	C(16)-C(17)-C(18)	115.0(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.9(18)	C(12)-C(17)-C(18)	126.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.7(2)	C(19)-C(18)-C(17)	122.7(3)
C(4)-C(5)-H(5)	121.4(17)	C(19)-C(18)-H(18)A	110(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.9(17)	C(17)-C(18)-H(18)A	110(2)
N(1)-C(6)-C(5)	122.4(2)	C(19)-C(18)-H(18)B	104(2)
N(1)-C(6)-C(7)	115.5(2)	C(17)-C(18)-H(18)B	108(2)
C(5)-C(6)-C(7)	122.1(2)	H(18)A-C(18)-H(18)B	100(3)
N(2)-C(7)-C(8)	122.0(2)	C(18)-C(19)-C(20)	115.8(3)
N(2)-C(7)-C(6)	117.7(2)	C(18)-C(19)-H(19)A	111(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(2)	C(20)-C(19)-H(19)A	109(2)
C(9)-C(8)-C(7)	119.1(3)	C(18)-C(19)-H(19)B	102.1(17)
C(9)-C(8)-H(8)	123(2)	C(20)-C(19)-H(19)B	112.3(17)
C(7)-C(8)-H(8)	118(2)	H(19)A-C(19)-H(19)B	107(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.4(3)	C(21)-C(20)-C(25)	118.8(3)
C(8)-C(9)-H(9)	116(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.6(3)
C(10)-C(9)-H(9)	122(3)	C(25)-C(20)-C(19)	121.6(2)
C(11)-C(10)-C(9)	117.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(4)
C(11)-C(10)-H(10)	122(2)	C(22)-C(21)-H(21)	113(2)
C(9)-C(10)-H(10)	121(2)	C(20)-C(21)-H(21)	125(2)
N(2)-C(11)-C(10)	123.8(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(3)
N(2)-C(11)-H(11)	119(2)	C(23)-C(22)-H(22)	113(3)
C(10)-C(11)-H(11)	118(2)	C(21)-C(22)-H(22)	127(3)
C(13)-C(12)-C(17)	118.2(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(4)
C(13)-C(12)-C(1)	118.1(2)	C(22)-C(23)-H(23)	125(3)
C(17)-C(12)-C(1)	123.7(2)	C(24)-C(23)-H(23)	115(3)
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(4)
C(14)-C(13)-H(13)	120.9(19)	C(25)-C(24)-H(24)	125(2)
C(12)-C(13)-H(13)	116.9(19)	C(23)-C(24)-H(24)	115(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.2(3)	C(24)-C(25)-C(20)	119.0(3)
C(15)-C(14)-H(14)	120(2)	C(24)-C(25)-C(1)	120.4(3)
C(13)-C(14)-H(14)	120(2)	C(20)-C(25)-C(1)	120.5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	119.2(3)	C(2)-N(1)-C(6)	118.6(2)
C(14)-C(15)-H(15)	127(2)	C(11)-N(2)-C(7)	117.9(2)
C(16)-C(15)-H(15)	114(2)	C(1)-O(1)-H(1)O	135(2)
C(15)-C(16)-C(17)	122.0(3)		

8.4.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0456(14)	0.0465(13)	0.0294(11)	0.0003(9)	-0.0020(10)	-0.0056(11)
C(2)	0.0453(13)	0.0389(12)	0.0314(11)	0.0004(9)	-0.0018(10)	-0.0061(10)
C(3)	0.0463(15)	0.0519(14)	0.0346(12)	-0.0035(10)	0.0007(10)	-0.0045(11)
C(4)	0.0447(15)	0.0569(15)	0.0434(13)	-0.0022(11)	-0.0065(11)	-0.0080(12)
C(5)	0.0552(16)	0.0467(14)	0.0339(12)	-0.0026(10)	-0.0077(11)	-0.0081(11)
C(6)	0.0529(15)	0.0386(12)	0.0305(11)	0.0011(9)	-0.0018(10)	-0.0065(10)
C(7)	0.0526(16)	0.0488(14)	0.0334(12)	-0.0022(10)	0.0009(11)	-0.0100(11)
C(8)	0.064(2)	0.117(3)	0.0448(15)	-0.0190(16)	0.0052(14)	-0.0305(19)
C(9)	0.065(2)	0.171(4)	0.0573(19)	-0.029(2)	0.0112(17)	-0.040(3)
C(10)	0.074(2)	0.126(3)	0.0467(17)	-0.0184(18)	0.0202(16)	-0.027(2)
C(11)	0.077(2)	0.081(2)	0.0363(13)	-0.0054(13)	0.0069(14)	-0.0235(17)
C(12)	0.0370(13)	0.0569(15)	0.0324(11)	-0.0052(10)	-0.0056(9)	-0.0055(11)
C(13)	0.0472(16)	0.080(2)	0.0356(13)	0.0012(12)	-0.0026(11)	-0.0099(14)
C(14)	0.0519(18)	0.120(3)	0.0385(15)	-0.0072(16)	0.0049(13)	-0.0031(19)
C(15)	0.0532(19)	0.135(4)	0.0525(18)	-0.036(2)	0.0001(15)	0.011(2)
C(16)	0.0583(19)	0.075(2)	0.072(2)	-0.0308(17)	-0.0119(16)	0.0092(16)
C(17)	0.0448(14)	0.0559(15)	0.0484(14)	-0.0120(11)	-0.0114(11)	-0.0022(11)
C(18)	0.073(2)	0.0585(18)	0.078(2)	0.0105(16)	-0.0071(18)	0.0047(16)

C(19)	0.076(2)	0.0481(16)	0.0533(16)	0.0073(12)	-0.0019(15)	-0.0138(14)
C(20)	0.0505(16)	0.0598(16)	0.0448(13)	-0.0091(12)	0.0044(12)	-0.0185(13)
C(21)	0.064(2)	0.099(3)	0.067(2)	-0.0162(18)	0.0084(17)	-0.0378(19)
C(22)	0.053(2)	0.158(4)	0.068(2)	-0.014(2)	0.0032(18)	-0.039(2)
C(23)	0.0394(18)	0.174(4)	0.0540(18)	-0.008(2)	-0.0031(14)	0.000(2)
C(24)	0.0439(16)	0.109(3)	0.0408(14)	0.0063(15)	0.0013(12)	0.0051(16)
C(25)	0.0398(14)	0.0639(16)	0.0285(11)	-0.0067(10)	-0.0022(9)	-0.0056(11)
N(1)	0.0486(12)	0.0424(11)	0.0319(10)	-0.0005(8)	-0.0022(8)	-0.0103(9)
N(2)	0.0652(15)	0.0613(14)	0.0289(10)	-0.0011(9)	0.0034(10)	-0.0175(11)
O(1)	0.0660(13)	0.0464(11)	0.0416(9)	0.0046(8)	-0.0057(9)	0.0043(9)

8.4.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-85.8(2)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.3(4)
C(25)-C(1)-C(2)-N(1)	30.9(3)	C(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-178.9(2)
C(12)-C(1)-C(2)-N(1)	154.0(2)	C(13)-C(12)-C(17)-C(18)	178.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	90.3(3)	C(1)-C(12)-C(17)-C(18)	0.1(4)
C(25)-C(1)-C(2)-C(3)	-153.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	167.9(3)
C(12)-C(1)-C(2)-C(3)	-29.9(3)	C(12)-C(17)-C(18)-C(19)	-11.1(5)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.8(4)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-41.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.6(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-116.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.6(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(25)	64.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.0(4)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-2.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	0.0(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	178.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.7(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.4(6)
N(1)-C(6)-C(7)-N(2)	168.9(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	2.7(6)
C(5)-C(6)-C(7)-N(2)	-13.2(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-3.5(6)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-13.0(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	1.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	164.8(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(1)	-176.5(3)
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	1.5(6)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	1.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.5(4)	C(19)-C(20)-C(25)-C(24)	-179.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.2(7)	C(21)-C(20)-C(25)-C(1)	179.4(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.7(7)	C(19)-C(20)-C(25)-C(1)	-1.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)-N(2)	-0.6(6)	O(1)-C(1)-C(25)-C(24)	-8.9(3)
O(1)-C(1)-C(12)-C(13)	-3.1(3)	C(12)-C(1)-C(25)-C(24)	110.7(3)
C(25)-C(1)-C(12)-C(13)	-121.0(2)	C(2)-C(1)-C(25)-C(24)	-124.5(3)
C(2)-C(1)-C(12)-C(13)	114.5(2)	O(1)-C(1)-C(25)-C(20)	173.4(2)
O(1)-C(1)-C(12)-C(17)	175.5(2)	C(12)-C(1)-C(25)-C(20)	-67.0(3)
C(25)-C(1)-C(12)-C(17)	57.7(3)	C(2)-C(1)-C(25)-C(20)	57.8(3)
C(2)-C(1)-C(12)-C(17)	-66.8(3)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	1.8(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1.0(4)	C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	177.9(2)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	179.7(3)	C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	-1.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.8(5)	C(7)-C(6)-N(1)-C(2)	176.4(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.0(5)	C(10)-C(11)-N(2)-C(7)	0.9(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.7(5)	C(8)-C(7)-N(2)-C(11)	-1.3(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.6(4)	C(6)-C(7)-N(2)-C(11)	176.7(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-179.7(3)		

8.5 6BiPyDMA 92

'Summenformel	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O ₂
Molgewicht	406.47 g/mol
Kristallgröße	0.76 x 0.50 x 0.40 mm ³ , farbloses Prisma
Raumgruppe	P2 ₁ /n (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 15.722(3) \text{ \AA}$ $b = 8.996(2) \text{ \AA}$ $c = 16.319(3) \text{ \AA}$ $V = 2158.4(7) \text{ \AA}^3$
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.251 g cm ⁻³
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 110.750(10)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 4 \text{ F}(000) = 856$

_diffn_radiation_wavelength	1.54180
_diffn_radiation_type	CuK α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'
_diffn_measurement_method	\w/2\q
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	2.5
_diffn_reflns_number	7705
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0209
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0219
_diffn_reflns_limit_h_min	-18
_diffn_reflns_limit_h_max	18
_diffn_reflns_limit_k_min	0
_diffn_reflns_limit_k_max	10
_diffn_reflns_limit_l_min	-19
_diffn_reflns_limit_l_max	19
_diffn_reflns_theta_min	3.35
_diffn_reflns_theta_max	67.15
_reflns_number_total	3857
_reflns_number_gt	3450
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2) + (0.0560P)^2 + 0.3301P$] where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	difmap
_refine_ls_hydrogen_treatment	refxyz
_refine_ls_extinction_method	SHELXL
_refine_ls_extinction_coef	0.0086(5)
_refine_ls_extinction_expression	' $F_c^{*2} = kFc[1 + 0.001xFc^2/\sin^2(2\theta)]^{-1/4}$ '
_refine_ls_number_reflns	3857
_refine_ls_number_parameters	347

_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0441
_refine_ls_R_factor_gt	0.0391
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1094
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1052
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.050
_refine_ls_restrained_S_all	1.050
_refine_ls_shift/su_max	0.038
_refine_ls_shift/su_mean	0.002

8.5.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.51050(8)	0.03661(14)	0.80791(7)	0.0433(3)
C(2)	0.51918(8)	0.11122(13)	0.72686(8)	0.0424(3)
C(3)	0.58613(9)	0.21380(14)	0.73062(9)	0.0502(3)
H(3)	0.6321(11)	0.2364(18)	0.7864(10)	0.060
C(4)	0.58651(10)	0.27477(16)	0.65313(9)	0.0554(3)
H(4)	0.6340(11)	0.3453(19)	0.6546(10)	0.066
C(5)	0.52082(9)	0.23431(15)	0.57514(9)	0.0525(3)
H(5)	0.5187(11)	0.2721(18)	0.5181(10)	0.063
C(6)	0.45462(8)	0.13266(14)	0.57694(8)	0.0449(3)
C(7)	0.38111(8)	0.08277(14)	0.49554(8)	0.0471(3)
C(8)	0.31942(10)	-0.02590(18)	0.49830(10)	0.0604(4)
H(8)	0.3260(12)	-0.069(2)	0.5550(11)	0.073
C(9)	0.25277(11)	-0.0705(2)	0.42133(11)	0.0688(4)
H(9)	0.2070(13)	-0.147(2)	0.4195(12)	0.083
C(10)	0.24976(11)	-0.0064(2)	0.34461(10)	0.0659(4)
H(10)	0.2061(13)	-0.034(2)	0.2904(12)	0.079
C(11)	0.31304(11)	0.1001(2)	0.34714(10)	0.0643(4)
H(11)	0.3121(12)	0.147(2)	0.2942(12)	0.077
C(12)	0.42477(8)	0.09768(14)	0.82078(8)	0.0456(3)
C(13)	0.42848(11)	0.20520(17)	0.88189(10)	0.0589(4)
H(13)	0.4875(12)	0.242(2)	0.9202(11)	0.071
C(14)	0.34875(14)	0.2567(2)	0.89100(13)	0.0777(5)
H(14)	0.3549(14)	0.333(2)	0.9374(13)	0.093
C(15)	0.26594(13)	0.2015(2)	0.83946(13)	0.0748(5)
H(15)	0.2070(14)	0.234(2)	0.8451(12)	0.090
C(16)	0.26175(11)	0.0962(2)	0.77771(13)	0.0770(5)
H(16)	0.2049(15)	0.061(2)	0.7396(13)	0.092
C(17)	0.34051(10)	0.0440(2)	0.76854(11)	0.0674(4)
H(17)	0.3367(12)	-0.031(2)	0.7258(12)	0.081
C(18)	0.50641(8)	-0.13402(14)	0.80360(8)	0.0443(3)
C(19)	0.51292(9)	-0.21669(15)	0.73491(9)	0.0503(3)
H(19)	0.5192(11)	-0.1699(18)	0.6855(10)	0.060
C(20)	0.50755(10)	-0.37092(16)	0.73626(11)	0.0609(4)
H(20)	0.5125(12)	-0.428(2)	0.6887(11)	0.073
C(21)	0.49614(11)	-0.44263(18)	0.80565(13)	0.0693(4)
H(21)	0.4917(13)	-0.553(2)	0.8069(12)	0.083
C(22)	0.49053(12)	-0.36175(19)	0.87432(13)	0.0718(4)
H(22)	0.4811(13)	-0.409(2)	0.9241(13)	0.086
C(23)	0.49540(11)	-0.20747(17)	0.87374(10)	0.0604(4)
H(23)	0.4924(12)	-0.149(2)	0.9242(11)	0.072
C(24)	0.67007(9)	0.02986(15)	0.90337(8)	0.0487(3)
C(25)	0.73405(10)	0.08051(17)	0.98974(9)	0.0570(4)
C(26)	0.70849(16)	0.1802(3)	1.03850(13)	0.0894(6)
H(26)A	0.7512(16)	0.207(3)	1.0928(15)	0.107
H(26)B	0.6519(18)	0.232(3)	1.0130(15)	0.107
C(27)	0.82393(12)	0.0163(3)	1.01639(14)	0.0835(5)
H(27)A	0.8614(16)	0.048(2)	1.0759(15)	0.100

H(27)B	0.8205(15)	-0.100(3)	1.0110(13)	0.100
H(27)C	0.8512(15)	0.036(3)	0.9681(15)	0.100
N(1)	0.45401(7)	0.07369(11)	0.65154(7)	0.0446(3)
N(2)	0.37829(8)	0.14548(14)	0.42077(7)	0.0567(3)
O(1)	0.58508(6)	0.08328(10)	0.88641(5)	0.0494(2)
O(2)	0.69108(7)	-0.04861(12)	0.85421(7)	0.0631(3)

8.5.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.4586(14)	C(14)-C(15)	1.369(3)
C(1)-C(2)	1.5317(17)	C(14)-H(14)	1.00(2)
C(1)-C(18)	1.5369(17)	C(15)-C(16)	1.368(3)
C(1)-C(12)	1.5373(17)	C(15)-H(15)	1.01(2)
C(2)-N(1)	1.3350(16)	C(16)-C(17)	1.381(2)
C(2)-C(3)	1.3847(18)	C(16)-H(16)	0.94(2)
C(3)-C(4)	1.380(2)	C(17)-H(17)	0.958(19)
C(3)-H(3)	0.963(16)	C(18)-C(19)	1.3789(18)
C(4)-C(5)	1.374(2)	C(18)-C(23)	1.3846(19)
C(4)-H(4)	0.973(18)	C(19)-C(20)	1.391(2)
C(5)-C(6)	1.3934(19)	C(19)-H(19)	0.945(16)
C(5)-H(5)	0.980(16)	C(20)-C(21)	1.369(2)
C(6)-N(1)	1.3312(16)	C(20)-H(20)	0.956(18)
C(6)-C(7)	1.4879(18)	C(21)-C(22)	1.365(3)
C(7)-N(2)	1.3306(17)	C(21)-H(21)	1.00(2)
C(7)-C(8)	1.389(2)	C(22)-C(23)	1.390(2)
C(8)-C(9)	1.380(2)	C(22)-H(22)	0.98(2)
C(8)-H(8)	0.973(17)	C(23)-H(23)	0.994(17)
C(9)-C(10)	1.364(2)	C(24)-O(2)	1.1995(16)
C(9)-H(9)	0.99(2)	C(24)-O(1)	1.3531(16)
C(10)-C(11)	1.371(3)	C(24)-C(25)	1.4838(19)
C(10)-H(10)	0.940(19)	C(25)-C(26)	1.351(3)
C(11)-N(2)	1.3377(19)	C(25)-C(27)	1.444(2)
C(11)-H(11)	0.955(18)	C(26)-H(26)A	0.93(2)
C(12)-C(13)	1.3756(19)	C(26)-H(26)B	0.96(2)
C(12)-C(17)	1.384(2)	C(27)-H(27)A	0.98(2)
C(13)-C(14)	1.393(2)	C(27)-H(27)B	1.05(2)
C(13)-H(13)	0.976(18)	C(27)-H(27)C	1.04(2)

8.5.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)	110.02(10)	N(2)-C(7)-C(8)	122.10(12)
O(1)-C(1)-C(18)	109.59(9)	N(2)-C(7)-C(6)	116.98(12)
C(2)-C(1)-C(18)	114.41(10)	C(8)-C(7)-C(6)	120.91(12)
O(1)-C(1)-C(12)	104.36(9)	C(9)-C(8)-C(7)	119.27(14)
C(2)-C(1)-C(12)	108.18(9)	C(9)-C(8)-H(8)	122.8(11)
C(18)-C(1)-C(12)	109.79(10)	C(7)-C(8)-H(8)	118.0(11)
N(1)-C(2)-C(3)	122.19(12)	C(10)-C(9)-C(8)	118.75(16)
N(1)-C(2)-C(1)	114.21(10)	C(10)-C(9)-H(9)	118.6(11)
C(3)-C(2)-C(1)	123.54(11)	C(8)-C(9)-H(9)	122.7(11)
C(4)-C(3)-C(2)	118.30(12)	C(9)-C(10)-C(11)	118.61(14)
C(4)-C(3)-H(3)	122.5(9)	C(9)-C(10)-H(10)	122.0(11)
C(2)-C(3)-H(3)	119.1(9)	C(11)-C(10)-H(10)	119.4(11)
C(5)-C(4)-C(3)	119.83(13)	N(2)-C(11)-C(10)	123.89(14)
C(5)-C(4)-H(4)	120.9(9)	N(2)-C(11)-H(11)	116.1(11)
C(3)-C(4)-H(4)	119.2(9)	C(10)-C(11)-H(11)	120.0(11)
C(4)-C(5)-C(6)	118.45(12)	C(13)-C(12)-C(17)	118.51(13)
C(4)-C(5)-H(5)	123.3(9)	C(13)-C(12)-C(1)	122.43(12)
C(6)-C(5)-H(5)	118.3(9)	C(17)-C(12)-C(1)	119.05(12)
N(1)-C(6)-C(5)	121.88(12)	C(12)-C(13)-C(14)	120.18(16)
N(1)-C(6)-C(7)	116.19(11)	C(12)-C(13)-H(13)	119.4(10)
C(5)-C(6)-C(7)	121.93(11)	C(14)-C(13)-H(13)	120.4(10)

C(15)-C(14)-C(13)	120.64(17)	C(21)-C(22)-C(23)	120.45(16)
C(15)-C(14)-H(14)	122.0(12)	C(21)-C(22)-H(22)	121.5(12)
C(13)-C(14)-H(14)	117.4(12)	C(23)-C(22)-H(22)	118.0(12)
C(16)-C(15)-C(14)	119.42(16)	C(18)-C(23)-C(22)	120.35(15)
C(16)-C(15)-H(15)	117.5(12)	C(18)-C(23)-H(23)	119.2(10)
C(14)-C(15)-H(15)	123.1(11)	C(22)-C(23)-H(23)	120.4(10)
C(15)-C(16)-C(17)	120.28(17)	O(2)-C(24)-O(1)	123.93(12)
C(15)-C(16)-H(16)	120.2(13)	O(2)-C(24)-C(25)	124.15(13)
C(17)-C(16)-H(16)	119.5(13)	O(1)-C(24)-C(25)	111.92(12)
C(16)-C(17)-C(12)	120.95(17)	C(26)-C(25)-C(27)	123.49(16)
C(16)-C(17)-H(17)	119.4(11)	C(26)-C(25)-C(24)	121.35(15)
C(12)-C(17)-H(17)	119.6(11)	C(27)-C(25)-C(24)	115.16(15)
C(19)-C(18)-C(23)	118.80(13)	C(25)-C(26)-H(26)A	117.7(14)
C(19)-C(18)-C(1)	124.19(11)	C(25)-C(26)-H(26)B	119.3(14)
C(23)-C(18)-C(1)	117.02(12)	H(26)A-C(26)-H(26)B	122(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.19(14)	C(25)-C(27)-H(27)A	111.2(13)
C(18)-C(19)-H(19)	120.9(10)	C(25)-C(27)-H(27)B	111.0(12)
C(20)-C(19)-H(19)	118.9(10)	H(27)A-C(27)-H(27)B	111.5(17)
C(21)-C(20)-C(19)	120.64(15)	C(25)-C(27)-H(27)C	109.1(12)
C(21)-C(20)-H(20)	119.5(11)	H(27)A-C(27)-H(27)C	115.9(18)
C(19)-C(20)-H(20)	119.9(11)	H(27)B-C(27)-H(27)C	97.4(17)
C(22)-C(21)-C(20)	119.56(15)	C(6)-N(1)-C(2)	119.30(11)
C(22)-C(21)-H(21)	119.2(11)	C(7)-N(2)-C(11)	117.39(13)
C(20)-C(21)-H(21)	121.2(11)	C(24)-O(1)-C(1)	120.38(10)

8.5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0408(6)	0.0436(6)	0.0427(6)	-0.0038(5)	0.0114(5)	-0.0016(5)
C(2)	0.0417(6)	0.0389(6)	0.0463(6)	-0.0026(5)	0.0153(5)	0.0017(5)
C(3)	0.0474(7)	0.0452(7)	0.0554(7)	-0.0025(6)	0.0149(6)	-0.0049(5)
C(4)	0.0521(8)	0.0478(7)	0.0663(8)	0.0043(6)	0.0210(6)	-0.0080(6)
C(5)	0.0521(7)	0.0505(7)	0.0568(8)	0.0082(6)	0.0217(6)	0.0002(6)
C(6)	0.0440(6)	0.0417(6)	0.0498(7)	0.0024(5)	0.0174(5)	0.0052(5)
C(7)	0.0451(7)	0.0484(7)	0.0478(7)	0.0019(5)	0.0163(5)	0.0065(5)
C(8)	0.0584(8)	0.0630(9)	0.0554(8)	0.0045(7)	0.0146(6)	-0.0085(7)
C(9)	0.0587(9)	0.0717(10)	0.0681(9)	-0.0029(8)	0.0128(7)	-0.0104(8)
C(10)	0.0531(8)	0.0781(10)	0.0557(8)	-0.0072(8)	0.0061(6)	0.0048(7)
C(11)	0.0594(9)	0.0825(11)	0.0473(7)	0.0061(7)	0.0142(6)	0.0090(8)
C(12)	0.0484(7)	0.0438(6)	0.0466(6)	0.0049(5)	0.0194(5)	0.0038(5)
C(13)	0.0640(9)	0.0550(8)	0.0629(8)	-0.0039(6)	0.0289(7)	0.0028(7)
C(14)	0.0879(13)	0.0682(10)	0.0929(12)	-0.0074(9)	0.0515(11)	0.0136(9)
C(15)	0.0670(10)	0.0738(11)	0.0969(12)	0.0186(9)	0.0456(10)	0.0243(9)
C(16)	0.0474(8)	0.0948(13)	0.0878(12)	0.0048(10)	0.0229(8)	0.0083(8)
C(17)	0.0469(8)	0.0821(11)	0.0718(10)	-0.0142(8)	0.0195(7)	0.0006(7)
C(18)	0.0376(6)	0.0427(6)	0.0493(6)	0.0005(5)	0.0113(5)	0.0003(5)
C(19)	0.0466(7)	0.0470(7)	0.0542(7)	-0.0026(6)	0.0140(6)	0.0006(5)
C(20)	0.0543(8)	0.0472(7)	0.0749(9)	-0.0101(7)	0.0150(7)	0.0022(6)
C(21)	0.0616(9)	0.0429(8)	0.0984(12)	0.0059(8)	0.0223(8)	0.0003(6)
C(22)	0.0783(11)	0.0557(9)	0.0861(11)	0.0197(8)	0.0350(9)	0.0025(8)
C(23)	0.0685(9)	0.0542(8)	0.0614(8)	0.0072(7)	0.0267(7)	0.0031(7)
C(24)	0.0449(7)	0.0494(7)	0.0488(7)	0.0029(6)	0.0129(5)	-0.0036(5)
C(25)	0.0520(8)	0.0618(8)	0.0501(7)	0.0038(6)	0.0094(6)	-0.0131(6)
C(26)	0.0776(12)	0.1130(16)	0.0642(10)	-0.0276(11)	0.0086(9)	-0.0162(11)
C(27)	0.0575(10)	0.0920(14)	0.0788(12)	0.0058(10)	-0.0033(8)	-0.0076(9)
N(1)	0.0430(5)	0.0435(5)	0.0466(5)	0.0005(4)	0.0152(4)	-0.0007(4)
N(2)	0.0547(6)	0.0654(7)	0.0492(6)	0.0059(5)	0.0176(5)	0.0025(5)
O(1)	0.0445(5)	0.0537(5)	0.0456(5)	-0.0074(4)	0.0105(4)	-0.0021(4)
O(2)	0.0493(5)	0.0708(7)	0.0648(6)	-0.0104(5)	0.0148(4)	0.0051(5)

8.5.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	179.38(10)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.4(2)
C(18)-C(1)-C(2)-N(1)	55.52(14)	C(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-179.79(15)
C(12)-C(1)-C(2)-N(1)	-67.20(13)	O(1)-C(1)-C(18)-C(19)	-121.98(12)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.27(16)	C(2)-C(1)-C(18)-C(19)	2.12(17)
C(18)-C(1)-C(2)-C(3)	-127.13(13)	C(12)-C(1)-C(18)-C(19)	123.96(12)
C(12)-C(1)-C(2)-C(3)	110.15(13)	O(1)-C(1)-C(18)-C(23)	58.06(14)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.2(2)	C(2)-C(1)-C(18)-C(23)	-177.84(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.34(12)	C(12)-C(1)-C(18)-C(23)	-56.01(14)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(2)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	0.62(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.6(2)	C(1)-C(18)-C(19)-C(20)	-179.34(12)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-0.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.95(12)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.4(2)
N(1)-C(6)-C(7)-N(2)	177.11(11)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-N(2)	-3.43(18)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-0.4(2)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-3.73(18)	C(1)-C(18)-C(23)-C(22)	179.60(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	175.73(13)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-0.3(3)
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.2(2)	O(2)-C(24)-C(25)-C(26)	173.57(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.28(14)	O(1)-C(24)-C(25)-C(26)	-6.2(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(3)	O(2)-C(24)-C(25)-C(27)	-6.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.2(3)	O(1)-C(24)-C(25)-C(27)	174.13(14)
C(9)-C(10)-C(11)-N(2)	0.1(3)	C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	-0.86(18)
O(1)-C(1)-C(12)-C(13)	15.86(16)	C(7)-C(6)-N(1)-C(2)	178.60(10)
C(2)-C(1)-C(12)-C(13)	-101.27(14)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	2.25(18)
C(18)-C(1)-C(12)-C(13)	133.25(13)	C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	179.64(10)
O(1)-C(1)-C(12)-C(17)	-164.81(12)	C(8)-C(7)-N(2)-C(11)	0.1(2)
C(2)-C(1)-C(12)-C(17)	78.05(15)	C(6)-C(7)-N(2)-C(11)	179.28(12)
C(18)-C(1)-C(12)-C(17)	-47.43(16)	C(10)-C(11)-N(2)-C(7)	-0.1(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0.7(2)	O(2)-C(24)-O(1)-C(1)	5.21(19)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.96(14)	C(25)-C(24)-O(1)-C(1)	-175.04(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.1(3)	C(2)-C(1)-O(1)-C(24)	-73.92(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.9(3)	C(18)-C(1)-O(1)-C(24)	52.70(14)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.2(3)	C(12)-C(1)-O(1)-C(24)	170.22(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.5(3)		

8.6 6BiPyDBSMA 93

'Summenformel	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	
Molgewicht	432.50 g/mol	
Kristallgröße	0.35 x 0.225 x 0.15 mm ³ , farbloses Prisma	
Raumgruppe	P21/c (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 19.130(2) Å	α = 90.00°
	b = 11.0120(4) Å	β = 104.326(8)°
	c = 11.1850(10) Å	γ = 90.00°
	V = 2283.0(3) Å ³	z = 4 F(000) = 912
Temperatur	293(2) K	
Dichte	1.258 g cm ⁻³	
_diffn_radiation_wavelength	1.54180	
_diffn_radiation_type	CuKα	
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'	
_diffn_radiation_monochromator	graphite	
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'	
_diffn_measurement_method	\w/2\q	
_diffn_standards_number	3	
_diffn_standards_interval_time	120	
_diffn_standards_decay_%	5.6	
_diffn_reflns_number	4303	

_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0104
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0208
_diffn_reflns_limit_h_min	-22
_diffn_reflns_limit_h_max	22
_diffn_reflns_limit_k_min	-13
_diffn_reflns_limit_k_max	1
_diffn_reflns_limit_l_min	0
_diffn_reflns_limit_l_max	13
_diffn_reflns_theta_min	2.38
_diffn_reflns_theta_max	66.96
_reflns_number_total	4067
_reflns_number_gt	3203
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0512P)^2+0.4467P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	difmap
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	SHELXL
_refine_ls_extinction_coef	0.0022(2)
_refine_ls_extinction_expression	'Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/sin(2\theta)]^-1/4'
_refine_ls_number_reflns	4067
_refine_ls_number_parameters	371
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0554
_refine_ls_R_factor_gt	0.0390
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1106
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1014
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.048
_refine_ls_restrained_S_all	1.048
_refine_ls_shift/su_max	0.033
_refine_ls_shift/su_mean	0.002

8.6.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_j a_i$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(2)	0.35280(8)	-0.11267(14)	0.74520(12)	0.0403(3)
C(3)	0.34560(9)	-0.04829(15)	0.84842(14)	0.0487(4)
H(3)	0.3761(9)	-0.0712(16)	0.9274(17)	0.058
C(4)	0.29607(10)	0.04404(16)	0.83314(15)	0.0555(4)
H(4)	0.2918(10)	0.0945(17)	0.9054(18)	0.067
C(5)	0.25507(10)	0.07169(16)	0.71617(15)	0.0541(4)
H(5)	0.2208(10)	0.1349(18)	0.7013(17)	0.065
C(6)	0.26469(8)	0.00248(14)	0.61813(13)	0.0420(3)
C(7)	0.21779(8)	0.01797(13)	0.48576(13)	0.0424(3)
C(8)	0.16037(8)	-0.08231(14)	0.47199(14)	0.0462(4)
C(9)	0.10678(10)	-0.06322(18)	0.53442(17)	0.0588(4)
H(9)	0.1058(10)	0.0140(18)	0.5745(18)	0.071

C(10)	0.05669(11)	-0.1520(2)	0.5404(2)	0.0745(6)
H(10)	0.0232(12)	-0.132(2)	0.586(2)	0.089
C(11)	0.05960(12)	-0.2617(2)	0.4851(2)	0.0820(7)
H(11)	0.0233(13)	-0.324(2)	0.487(2)	0.098
C(12)	0.11203(12)	-0.28190(19)	0.4231(2)	0.0725(6)
H(12)	0.1127(11)	-0.363(2)	0.377(2)	0.087
C(13)	0.16334(9)	-0.19448(15)	0.41586(16)	0.0554(4)
C(14)	0.21708(12)	-0.22355(19)	0.3425(2)	0.0706(6)
H(14)A	0.2667(12)	-0.2268(19)	0.399(2)	0.085
H(14)B	0.2065(11)	-0.306(2)	0.303(2)	0.085
C(15)	0.13580(8)	0.17700(15)	0.38643(14)	0.0477(4)
C(16)	0.11151(9)	0.30313(15)	0.40229(16)	0.0513(4)
C(17)	0.13761(14)	0.36401(19)	0.5106(2)	0.0759(6)
H(17)A	0.1196(12)	0.441(2)	0.516(2)	0.091
H(17)B	0.1696(13)	0.335(2)	0.579(2)	0.091
C(18)	0.05986(14)	0.3537(2)	0.2989(2)	0.0751(6)
H(18)A	0.0647(12)	0.333(2)	0.220(2)	0.090
H(18)B	0.0438(12)	0.438(2)	0.308(2)	0.090
H(18)C	0.0143(13)	0.295(2)	0.275(2)	0.090
C(2)'	0.40594(8)	-0.21228(14)	0.75569(12)	0.0432(3)
C(3)'	0.42518(9)	-0.25967(16)	0.65424(14)	0.0485(4)
H(3)'	0.4033(9)	-0.2255(16)	0.5758(17)	0.058
C(4)'	0.47603(9)	-0.35022(18)	0.67085(17)	0.0586(5)
H(4)'	0.4892(10)	-0.3828(18)	0.5998(18)	0.070
C(5)'	0.50544(11)	-0.3932(2)	0.78755(18)	0.0695(5)
H(5)'	0.5419(12)	-0.456(2)	0.8035(19)	0.083
C(6)'	0.48241(12)	-0.3438(2)	0.88275(18)	0.0781(6)
H(6)'	0.5029(12)	-0.375(2)	0.969(2)	0.094
C(8)'	0.26661(8)	0.03636(15)	0.39647(14)	0.0486(4)
C(9)'	0.31594(10)	0.13099(18)	0.4306(2)	0.0642(5)
H(9)'	0.3191(11)	0.1754(19)	0.510(2)	0.077
C(10)'	0.36086(12)	0.1669(2)	0.3576(3)	0.0857(7)
H(10)'	0.3943(14)	0.237(2)	0.386(2)	0.103
C(11)'	0.35758(15)	0.1082(3)	0.2487(3)	0.0991(10)
H(11)'	0.3906(15)	0.133(2)	0.202(3)	0.119
C(12)'	0.31060(14)	0.0145(3)	0.2150(2)	0.0849(8)
H(12)'	0.3069(13)	-0.031(2)	0.141(2)	0.102
C(13)'	0.26382(10)	-0.02448(18)	0.28652(15)	0.0602(5)
C(14)'	0.21571(13)	-0.1302(2)	0.24216(19)	0.0773(6)
H(14)C	0.2333(12)	-0.168(2)	0.174(2)	0.093
H(14)D	0.1676(13)	-0.100(2)	0.209(2)	0.093
N(1)	0.31264(6)	-0.08730(11)	0.63121(10)	0.0410(3)
N(1)'	0.43439(9)	-0.25375(15)	0.87011(12)	0.0656(4)
O(1)	0.18250(6)	0.13611(9)	0.48985(9)	0.0484(3)
O(2)	0.11661(7)	0.11780(12)	0.29402(11)	0.0686(4)

8.6.2 Bindungslängen (Å)

C(2)-N(1)	1.3451(18)	C(7)-C(8)'	1.540(2)
C(2)-C(3)	1.390(2)	C(8)-C(9)	1.392(2)
C(2)-C(2)'	1.480(2)	C(8)-C(13)	1.393(2)
C(3)-C(4)	1.371(2)	C(9)-C(10)	1.383(3)
C(3)-H(3)	0.964(18)	C(9)-H(9)	0.96(2)
C(4)-C(5)	1.383(2)	C(10)-C(11)	1.365(3)
C(4)-H(4)	1.001(19)	C(10)-H(10)	0.94(2)
C(5)-C(6)	1.385(2)	C(11)-C(12)	1.371(3)
C(5)-H(5)	0.942(19)	C(11)-H(11)	0.98(2)
C(6)-N(1)	1.3318(19)	C(12)-C(13)	1.391(3)
C(6)-C(7)	1.539(2)	C(12)-H(12)	1.04(2)
C(7)-O(1)	1.4716(17)	C(13)-C(14)	1.500(3)
C(7)-C(8)	1.538(2)	C(14)-C(14)'	1.517(3)

C(14)-H(14)A	1.00(2)
C(14)-H(14)B	1.01(2)
C(15)-O(2)	1.2001(19)
C(15)-O(1)	1.3519(18)
C(15)-C(16)	1.489(2)
C(16)-C(17)	1.367(3)
C(16)-C(18)	1.434(3)
C(17)-H(17)A	0.93(2)
C(17)-H(17)B	0.91(2)
C(18)-H(18)A	0.94(2)
C(18)-H(18)B	0.99(2)
C(18)-H(18)C	1.06(2)
C(2)'-N(1)'	1.3409(18)
C(2)'-C(3)'	1.379(2)
C(3)'-C(4)'	1.373(2)
C(3)'-H(3)'	0.951(18)
C(4)'-C(5)'	1.372(3)
C(4)'-H(4)'	0.96(2)

C(5)'-C(6)'	1.363(3)
C(5)'-H(5)'	0.96(2)
C(6)'-N(1)'	1.335(2)
C(6)'-H(6)'	1.01(2)
C(8)'-C(13)'	1.390(2)
C(8)'-C(9)'	1.394(3)
C(9)'-C(10)'	1.381(3)
C(9)'-H(9)'	1.00(2)
C(10)'-C(11)'	1.367(4)
C(10)'-H(10)'	1.01(2)
C(11)'-C(12)'	1.359(4)
C(11)'-H(11)'	0.96(3)
C(12)'-C(13)'	1.407(3)
C(12)'-H(12)'	0.95(3)
C(13)'-C(14)'	1.491(3)
C(14)'-H(14)C	1.00(2)
C(14)'-H(14)D	0.96(2)

8.6.3 Bindungswinkel (deg)

N(1)-C(2)-C(3)	122.04(14)
N(1)-C(2)-C(2)'	116.68(12)
C(3)-C(2)-C(2)'	121.28(13)
C(4)-C(3)-C(2)	118.81(15)
C(4)-C(3)-H(3)	123.5(10)
C(2)-C(3)-H(3)	117.7(10)
C(3)-C(4)-C(5)	119.59(16)
C(3)-C(4)-H(4)	120.2(11)
C(5)-C(4)-H(4)	120.1(11)
C(4)-C(5)-C(6)	118.21(16)
C(4)-C(5)-H(5)	122.5(11)
C(6)-C(5)-H(5)	119.3(11)
N(1)-C(6)-C(5)	122.99(14)
N(1)-C(6)-C(7)	114.19(12)
C(5)-C(6)-C(7)	122.73(14)
O(1)-C(7)-C(8)	108.42(11)
O(1)-C(7)-C(6)	103.35(11)
C(8)-C(7)-C(6)	104.40(12)
O(1)-C(7)-C(8)'	105.09(12)
C(8)-C(7)-C(8)'	124.19(13)
C(6)-C(7)-C(8)'	109.61(12)
C(9)-C(8)-C(13)	118.50(16)
C(9)-C(8)-C(7)	115.96(15)
C(13)-C(8)-C(7)	125.03(15)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(2)
C(10)-C(9)-H(9)	120.6(12)
C(8)-C(9)-H(9)	117.9(12)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(2)
C(11)-C(10)-H(10)	124.2(15)
C(9)-C(10)-H(10)	115.9(15)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(2)
C(10)-C(11)-H(11)	120.1(14)
C(12)-C(11)-H(11)	120.5(14)
C(11)-C(12)-C(13)	122.2(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.6(12)
C(13)-C(12)-H(12)	118.2(12)
C(12)-C(13)-C(8)	118.63(18)
C(12)-C(13)-C(14)	118.24(18)
C(8)-C(13)-C(14)	123.06(17)
C(13)-C(14)-C(14)'	111.80(17)

C(13)-C(14)-H(14)A	109.4(12)
C(14)'-C(14)-H(14)A	109.4(13)
C(13)-C(14)-H(14)B	110.0(12)
C(14)'-C(14)-H(14)B	108.8(12)
H(14)A-C(14)-H(14)B	107.4(17)
O(2)-C(15)-O(1)	123.55(15)
O(2)-C(15)-C(16)	124.84(15)
O(1)-C(15)-C(16)	111.61(14)
C(17)-C(16)-C(18)	123.50(19)
C(17)-C(16)-C(15)	120.45(16)
C(18)-C(16)-C(15)	116.04(17)
C(16)-C(17)-H(17)A	116.8(14)
C(16)-C(17)-H(17)B	126.5(15)
H(17)A-C(17)-H(17)B	117(2)
C(16)-C(18)-H(18)A	116.9(15)
C(16)-C(18)-H(18)B	116.7(13)
H(18)A-C(18)-H(18)B	116(2)
C(16)-C(18)-H(18)C	109.1(12)
H(18)A-C(18)-H(18)C	83.1(17)
H(18)B-C(18)-H(18)C	109.7(18)
N(1)'-C(2)'-C(3)'	121.90(15)
N(1)'-C(2)'-C(2)	115.89(13)
C(3)'-C(2)'-C(2)	122.21(13)
C(4)'-C(3)'-C(2)'	119.19(15)
C(4)'-C(3)'-H(3)'	123.2(11)
C(2)'-C(3)'-H(3)'	117.6(11)
C(5)'-C(4)'-C(3)'	119.32(17)
C(5)'-C(4)'-H(4)'	121.9(12)
C(3)'-C(4)'-H(4)'	118.8(12)
C(6)'-C(5)'-C(4)'	118.02(18)
C(6)'-C(5)'-H(5)'	120.0(13)
C(4)'-C(5)'-H(5)'	122.0(13)
N(1)'-C(6)'-C(5)'	124.14(18)
N(1)'-C(6)'-H(6)'	116.6(13)
C(5)'-C(6)'-H(6)'	119.2(13)
C(13)'-C(8)'-C(9)'	118.52(17)
C(13)'-C(8)'-C(7)	127.86(16)
C(9)'-C(8)'-C(7)	113.51(15)
C(10)'-C(9)'-C(8)'	122.0(2)
C(10)'-C(9)'-H(9)'	118.3(12)

C(8)'-C(9)'-H(9)'	119.7(12)	C(8)'-C(13)'-C(14)'	123.80(17)
C(11)'-C(10)'-C(9)'	119.5(3)	C(12)'-C(13)'-C(14)'	118.4(2)
C(11)'-C(10)'-H(10)'	122.3(15)	C(13)'-C(14)'-C(14)	112.75(17)
C(9)'-C(10)'-H(10)'	118.2(15)	C(13)'-C(14)'-H(14)C	106.4(13)
C(12)'-C(11)'-C(10)'	119.2(2)	C(14)-C(14)'-H(14)C	109.8(13)
C(12)'-C(11)'-H(11)'	123.3(17)	C(13)'-C(14)'-H(14)D	107.9(14)
C(10)'-C(11)'-H(11)'	117.5(17)	C(14)-C(14)'-H(14)D	111.0(14)
C(11)'-C(12)'-C(13)'	122.9(2)	H(14)C-C(14)'-H(14)D	108.9(18)
C(11)'-C(12)'-H(12)'	122.7(16)	C(6)-N(1)-C(2)	118.34(12)
C(13)'-C(12)'-H(12)'	114.3(16)	C(6)'-N(1)'-C(2)'	117.40(15)
C(8)'-C(13)'-C(12)'	117.7(2)	C(15)-O(1)-C(7)	118.61(12)

8.6.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(2)	0.0422(7)	0.0472(8)	0.0313(7)	0.0031(6)	0.0088(6)	-0.0048(6)
C(3)	0.0567(9)	0.0538(9)	0.0340(8)	0.0003(7)	0.0081(7)	-0.0016(8)
C(4)	0.0731(11)	0.0530(10)	0.0401(8)	-0.0082(7)	0.0133(8)	0.0026(9)
C(5)	0.0652(10)	0.0487(9)	0.0465(9)	-0.0043(7)	0.0102(8)	0.0090(8)
C(6)	0.0457(8)	0.0417(8)	0.0377(8)	0.0005(6)	0.0084(6)	-0.0022(6)
C(7)	0.0453(8)	0.0415(8)	0.0387(8)	0.0001(6)	0.0075(6)	0.0068(6)
C(8)	0.0439(8)	0.0483(9)	0.0423(8)	0.0041(7)	0.0026(6)	0.0025(7)
C(9)	0.0545(10)	0.0628(11)	0.0592(11)	0.0037(9)	0.0141(8)	0.0002(9)
C(10)	0.0548(11)	0.0892(16)	0.0801(14)	0.0198(12)	0.0177(10)	-0.0042(11)
C(11)	0.0649(13)	0.0708(15)	0.0991(17)	0.0224(13)	-0.0006(12)	-0.0176(11)
C(12)	0.0689(13)	0.0509(11)	0.0848(14)	0.0030(10)	-0.0057(11)	-0.0051(9)
C(13)	0.0539(9)	0.0467(9)	0.0564(10)	-0.0009(7)	-0.0039(8)	0.0054(8)
C(14)	0.0703(12)	0.0567(11)	0.0800(14)	-0.0237(11)	0.0094(10)	0.0103(10)
C(15)	0.0477(8)	0.0519(9)	0.0433(8)	0.0066(7)	0.0109(7)	0.0052(7)
C(16)	0.0524(9)	0.0441(9)	0.0584(10)	0.0108(7)	0.0156(7)	0.0018(7)
C(17)	0.1009(17)	0.0478(11)	0.0698(13)	-0.0061(10)	0.0038(11)	0.0117(11)
C(18)	0.0863(15)	0.0609(13)	0.0697(13)	0.0134(11)	0.0035(11)	0.0124(11)
C(2)'	0.0430(8)	0.0535(9)	0.0325(7)	0.0035(6)	0.0081(6)	-0.0009(7)
C(3)'	0.0485(8)	0.0611(10)	0.0365(8)	0.0013(7)	0.0115(7)	0.0011(8)
C(4)'	0.0524(10)	0.0737(12)	0.0517(10)	-0.0072(9)	0.0170(8)	0.0057(9)
C(5)'	0.0625(11)	0.0791(13)	0.0640(12)	0.0009(10)	0.0102(9)	0.0242(10)
C(6)'	0.0892(15)	0.0938(16)	0.0453(10)	0.0110(10)	0.0053(10)	0.0403(13)
C(8)'	0.0459(8)	0.0550(9)	0.0441(8)	0.0124(7)	0.0094(7)	0.0116(7)
C(9)'	0.0578(10)	0.0622(11)	0.0737(12)	0.0174(10)	0.0186(9)	0.0027(9)
C(10)'	0.0660(13)	0.0834(16)	0.115(2)	0.0387(15)	0.0355(13)	0.0076(11)
C(11)'	0.0832(17)	0.116(2)	0.115(2)	0.0560(19)	0.0582(16)	0.0334(16)
C(12)'	0.0866(15)	0.117(2)	0.0613(12)	0.0253(13)	0.0379(12)	0.0431(16)
C(13)'	0.0591(10)	0.0777(12)	0.0446(9)	0.0094(9)	0.0143(8)	0.0244(9)
C(14)'	0.0802(14)	0.1006(17)	0.0486(11)	-0.0198(11)	0.0110(10)	0.0188(13)
N(1)	0.0431(6)	0.0460(7)	0.0330(6)	0.0015(5)	0.0076(5)	-0.0005(6)
N(1)'	0.0779(10)	0.0820(11)	0.0343(7)	0.0075(7)	0.0090(7)	0.0282(9)
O(1)	0.0541(6)	0.0442(6)	0.0441(6)	0.0005(5)	0.0072(5)	0.0093(5)
O(2)	0.0799(9)	0.0707(8)	0.0474(7)	-0.0055(6)	0.0010(6)	0.0177(7)

8.6.5 Torsionswinkel (deg)

N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(2)	N(1)-C(6)-C(7)-C(8)'	-56.02(17)
C(2)'-C(2)-C(3)-C(4)	179.25(15)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)'	127.33(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.6(3)	O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-36.24(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.4(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	73.43(16)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-1.6(3)	C(8)'-C(7)-C(8)-C(9)	-160.17(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	174.80(15)	O(1)-C(7)-C(8)-C(13)	152.10(14)
N(1)-C(6)-C(7)-O(1)	-167.65(12)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-98.22(17)
C(5)-C(6)-C(7)-O(1)	15.70(19)	C(8)'-C(7)-C(8)-C(13)	28.2(2)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	79.00(15)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-97.65(17)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-172.92(16)

C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.5(3)	C(8)-C(7)-C(8)'-C(9)'	-178.11(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)'-C(9)'	-53.96(17)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.8(3)	C(13)'-C(8)'-C(9)'-C(10)'	1.1(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.0(3)	C(7)-C(8)'-C(9)'-C(10)'	-175.39(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-178.05(19)	C(8)'-C(9)'-C(10)'-C(11)'	-0.3(3)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.9(2)	C(9)'-C(10)'-C(11)'-C(12)'	-0.8(4)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	172.37(15)	C(10)'-C(11)'-C(12)'-C(13)'	1.0(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(14)	177.80(17)	C(9)'-C(8)'-C(13)'-C(12)'	-0.8(2)
C(7)-C(8)-C(13)-C(14)	-10.7(3)	C(7)-C(8)'-C(13)'-C(12)'	175.09(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(14)'	123.6(2)	C(9)'-C(8)'-C(13)'-C(14)'	177.44(17)
C(8)-C(13)-C(14)-C(14)'	-53.3(2)	C(7)-C(8)'-C(13)'-C(14)'	-6.6(3)
O(2)-C(15)-C(16)-C(17)	-178.72(19)	C(11)'-C(12)'-C(13)'-C(8)'	-0.2(3)
O(1)-C(15)-C(16)-C(17)	1.5(2)	C(11)'-C(12)'-C(13)'-C(14)'	-178.6(2)
O(2)-C(15)-C(16)-C(18)	1.8(3)	C(8)'-C(13)'-C(14)'-C(14)	-45.9(3)
O(1)-C(15)-C(16)-C(18)	-178.00(17)	C(12)'-C(13)'-C(14)'-C(14)	132.33(19)
N(1)-C(2)-C(2)'-N(1)'	-166.35(14)	C(13)-C(14)-C(14)'-C(13)'	87.2(2)
C(3)-C(2)-C(2)'-N(1)'	14.2(2)	C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	0.9(2)
N(1)-C(2)-C(2)'-C(3)'	13.7(2)	C(7)-C(6)-N(1)-C(2)	-175.76(12)
C(3)-C(2)-C(2)'-C(3)'	-165.72(15)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	0.0(2)
N(1)'-C(2)'-C(3)'-C(4)'	-1.4(3)	C(2)'-C(2)-N(1)-C(6)	-179.43(13)
C(2)-C(2)'-C(3)'-C(4)'	178.58(15)	C(5)'-C(6)'-N(1)'-C(2)'	1.8(4)
C(2)'-C(3)'-C(4)'-C(5)'	1.3(3)	C(3)'-C(2)'-N(1)'-C(6)'	-0.2(3)
C(3)'-C(4)'-C(5)'-C(6)'	0.2(3)	C(2)-C(2)'-N(1)'-C(6)'	179.88(18)
C(4)'-C(5)'-C(6)'-N(1)'	-1.9(4)	O(2)-C(15)-O(1)-C(7)	6.7(2)
O(1)-C(7)-C(8)-C(13)'	-119.58(16)	C(16)-C(15)-O(1)-C(7)	-173.55(12)
C(8)-C(7)-C(8)'-C(13)'	5.8(2)	C(8)-C(7)-O(1)-C(15)	-68.72(16)
C(6)-C(7)-C(8)'-C(13)'	129.94(16)	C(6)-C(7)-O(1)-C(15)	-179.11(12)
O(1)-C(7)-C(8)'-C(9)'	56.52(16)	C(8)'-C(7)-O(1)-C(15)	65.97(16)

8.7 [Pd(C₃H₅)₆BiPyDMA]⁺PF₆⁻ 107

Summenformel	C ₃₁ H ₂₉ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₂ PPd	
Molgewicht	783.83 g/mol	
Kristallgröße	0.60 x 0.60 x 0.55 mm ³ , gelbes Prisma	
Raumgruppe	P-1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 9.388(1) Å	α = 104.31(1)°
	b = 12.674(1) Å	β = 96.84(1)°
	c = 14.394(1) Å	γ = 91.81(1)°
	V = 1644.4(2) Å ³	z = 2 F(000) = 788
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.583 g cm ⁻³	

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK _α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	11324
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0322
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0465
_diffn_reflns_limit_h_min	-10
_diffn_reflns_limit_h_max	11
_diffn_reflns_limit_k_min	-15
_diffn_reflns_limit_k_max	14
_diffn_reflns_limit_l_min	-15
_diffn_reflns_limit_l_max	17
_diffn_reflns_theta_min	4.10

_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	6534
_reflns_number_gt	4612
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R- factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.1288P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	6534
_refine_ls_number_parameters	406
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0824
_refine_ls_R_factor_gt	0.0658
_refine_ls_wR_factor_ref	0.2018
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1818
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.060
_refine_ls_restrained_S_all	1.060
_refine_ls_shift/su_max	0.002
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

8.7.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	-0.1241(8)	0.4620(5)	0.8464(5)	0.0845(18)
H(1)A	-0.0513	0.5210	0.8744	0.101
H(1)B	-0.2115	0.4858	0.8169	0.101
C(2)	-0.1410(8)	0.3881(6)	0.8985(4)	0.0826(18)
H(2)	-0.2377	0.3639	0.9071	0.099
C(3)	-0.0240(8)	0.3345(6)	0.9252(4)	0.0803(18)
H(3)A	-0.0437	0.2701	0.9476	0.096
H(3)B	0.0592	0.3798	0.9619	0.096
C(4)	0.0976(4)	0.0668(4)	0.8113(3)	0.0488(10)
C(5)	0.1154(5)	0.0854(4)	0.7097(3)	0.0508(11)
C(6)	0.1925(5)	0.0177(5)	0.6497(4)	0.0619(12)
H(6)	0.2346	-0.0405	0.6685	0.074
C(7)	0.2088(6)	0.0353(5)	0.5601(4)	0.0701(15)
H(7)	0.2629	-0.0097	0.5185	0.084
C(8)	0.1436(6)	0.1200(5)	0.5346(4)	0.0632(13)
H(8)	0.1537	0.1342	0.4753	0.076
C(9)	0.0623(5)	0.1848(4)	0.5971(3)	0.0524(11)
C(10)	-0.0187(5)	0.2698(4)	0.5659(4)	0.0592(12)
C(11)	-0.0338(7)	0.2794(6)	0.4707(4)	0.0818(18)
H(11)	0.0108	0.2319	0.4244	0.098
C(12)	-0.1154(8)	0.3595(7)	0.4451(5)	0.095(2)
H(12)	-0.1251	0.3676	0.3822	0.114
C(13)	-0.1811(9)	0.4265(7)	0.5148(6)	0.099(2)
H(13)	-0.2365	0.4809	0.4995	0.119

C(14)	-0.1656(8)	0.4137(6)	0.6070(5)	0.092(2)
H(14)	-0.2104	0.4600	0.6540	0.110
C(15)	0.1337(5)	-0.0492(4)	0.8177(3)	0.0551(11)
C(16)	0.2749(6)	-0.0726(5)	0.8342(5)	0.0760(16)
H(16)	0.3477	-0.0186	0.8412	0.091
C(17)	0.3094(9)	-0.1771(7)	0.8403(5)	0.102(2)
H(17)	0.4052	-0.1937	0.8467	0.122
C(18)	0.2044(11)	-0.2549(6)	0.8371(5)	0.097(2)
H(18)	0.2281	-0.3230	0.8455	0.116
C(19)	0.0631(9)	-0.2318(5)	0.8214(6)	0.095(2)
H(19)	-0.0093	-0.2849	0.8181	0.114
C(20)	0.0275(7)	-0.1303(5)	0.8103(4)	0.0741(15)
H(20)	-0.0686	-0.1163	0.7978	0.089
C(21)	0.1934(5)	0.1485(4)	0.8923(3)	0.0527(11)
C(22)	0.2840(5)	0.2266(4)	0.8742(4)	0.0582(12)
H(22)	0.2893	0.2311	0.8111	0.070
C(23)	0.3680(6)	0.2992(5)	0.9523(4)	0.0716(15)
H(23)	0.4286	0.3523	0.9402	0.086
C(24)	0.3636(7)	0.2942(6)	1.0452(5)	0.0844(18)
H(24)	0.4204	0.3432	1.0959	0.101
C(25)	0.2719(7)	0.2141(6)	1.0633(4)	0.0865(19)
H(25)	0.2682	0.2088	1.1262	0.104
C(26)	0.1877(6)	0.1436(5)	0.9873(4)	0.0667(14)
H(26)	0.1256	0.0915	0.9996	0.080
C(27)	-0.1623(5)	0.0528(4)	0.7647(3)	0.0490(10)
C(28)	-0.2995(5)	0.0917(5)	0.8013(4)	0.0625(13)
C(29)	-0.3150(7)	0.1059(7)	0.8931(5)	0.094(2)
H(29)A	-0.4016	0.1277	0.9146	0.113
H(29)B	-0.2394	0.0940	0.9366	0.113
C(30)	-0.4097(7)	0.1075(7)	0.7257(6)	0.103(2)
H(30)A	-0.4339	0.0395	0.6781	0.124
H(30)B	-0.3736	0.1606	0.6955	0.124
H(30)C	-0.4940	0.1327	0.7540	0.124
Pd(1)	-0.05135(4)	0.31453(3)	0.77064(3)	0.05659(19)
P(1)	0.60326(19)	0.55528(14)	0.28898(13)	0.0780(5)
F(1)	0.4802(10)	0.5589(10)	0.2195(9)	0.295(6)
F(2)	0.6270(11)	0.6766(5)	0.3074(5)	0.204(4)
F(3)	0.6943(14)	0.5451(8)	0.2082(8)	0.283(6)
F(4)	0.7304(11)	0.5533(12)	0.3556(10)	0.332(8)
F(5)	0.5946(12)	0.4317(5)	0.2704(6)	0.220(4)
F(6)	0.5210(12)	0.5567(6)	0.3742(7)	0.238(4)
N(1)	0.0519(4)	0.1718(3)	0.6873(3)	0.0450(8)
N(2)	-0.0859(5)	0.3345(4)	0.6314(3)	0.0655(11)
O(1)	-0.0481(3)	0.0860(3)	0.8341(2)	0.0490(7)
O(2)	-0.1559(4)	-0.0001(3)	0.6846(2)	0.0639(9)
C(31)	0.4689(10)	0.2944(7)	0.4090(8)	0.130(3)
H(31)A	0.5347	0.3207	0.3714	0.156
H(31)B	0.4685	0.3506	0.4685	0.156
Cl(1)	0.5354(4)	0.1814(3)	0.4381(4)	0.233(2)
Cl(2)	0.3001(3)	0.2790(3)	0.3456(2)	0.1611(12)

8.7.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.353(9)	C(3)-H(3)A	0.9700
C(1)-Pd(1)	2.098(6)	C(3)-H(3)B	0.9700
C(1)-H(1)A	0.9700	C(4)-O(1)	1.459(5)
C(1)-H(1)B	0.9700	C(4)-C(21)	1.528(6)
C(2)-C(3)	1.375(9)	C(4)-C(15)	1.541(7)
C(2)-Pd(1)	2.130(6)	C(4)-C(5)	1.564(6)
C(2)-H(2)	0.9800	C(5)-C(6)	1.352(7)
C(3)-Pd(1)	2.159(5)	C(5)-N(1)	1.353(6)

C(6)-C(7)	1.387(8)	C(22)-C(23)	1.402(7)
C(6)-H(6)	0.9300	C(22)-H(22)	0.9300
C(7)-C(8)	1.358(8)	C(23)-C(24)	1.360(8)
C(7)-H(7)	0.9300	C(23)-H(23)	0.9300
C(8)-C(9)	1.379(7)	C(24)-C(25)	1.403(9)
C(8)-H(8)	0.9300	C(24)-H(24)	0.9300
C(9)-N(1)	1.363(6)	C(25)-C(26)	1.374(8)
C(9)-C(10)	1.466(7)	C(25)-H(25)	0.9300
C(10)-N(2)	1.324(7)	C(26)-H(26)	0.9300
C(10)-C(11)	1.396(7)	C(27)-O(2)	1.191(5)
C(11)-C(12)	1.386(10)	C(27)-O(1)	1.354(5)
C(11)-H(11)	0.9300	C(27)-C(28)	1.500(6)
C(12)-C(13)	1.367(11)	C(28)-C(29)	1.316(8)
C(12)-H(12)	0.9300	C(28)-C(30)	1.465(9)
C(13)-C(14)	1.368(10)	C(29)-H(29)A	0.9300
C(13)-H(13)	0.9300	C(29)-H(29)B	0.9300
C(14)-N(2)	1.359(8)	C(30)-H(30)A	0.9600
C(14)-H(14)	0.9300	C(30)-H(30)B	0.9600
C(15)-C(16)	1.373(7)	C(30)-H(30)C	0.9600
C(15)-C(20)	1.385(7)	Pd(1)-N(2)	2.071(4)
C(16)-C(17)	1.394(10)	Pd(1)-N(1)	2.228(4)
C(16)-H(16)	0.9300	P(1)-F(1)	1.444(7)
C(17)-C(18)	1.361(10)	P(1)-F(4)	1.445(7)
C(17)-H(17)	0.9300	P(1)-F(2)	1.498(6)
C(18)-C(19)	1.372(11)	P(1)-F(3)	1.505(7)
C(18)-H(18)	0.9300	P(1)-F(5)	1.521(6)
C(19)-C(20)	1.381(8)	P(1)-F(6)	1.522(7)
C(19)-H(19)	0.9300	C(31)-Cl(1)	1.705(11)
C(20)-H(20)	0.9300	C(31)-Cl(2)	1.711(9)
C(21)-C(22)	1.377(7)	C(31)-H(31)A	0.9700
C(21)-C(26)	1.392(7)	C(31)-H(31)B	0.9700

8.7.3 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-Pd(1)	72.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)	119.9(5)
C(2)-C(1)-H(1)A	116.3	C(5)-C(6)-H(6)	120.1
Pd(1)-C(1)-H(1)A	116.3	C(7)-C(6)-H(6)	120.1
C(2)-C(1)-H(1)B	116.3	C(8)-C(7)-C(6)	118.3(5)
Pd(1)-C(1)-H(1)B	116.3	C(8)-C(7)-H(7)	120.9
H(1)A-C(1)-H(1)B	113.3	C(6)-C(7)-H(7)	120.9
C(1)-C(2)-C(3)	119.0(7)	C(7)-C(8)-C(9)	119.7(5)
C(1)-C(2)-Pd(1)	70.0(4)	C(7)-C(8)-H(8)	120.1
C(3)-C(2)-Pd(1)	72.4(3)	C(9)-C(8)-H(8)	120.1
C(1)-C(2)-H(2)	120.1	N(1)-C(9)-C(8)	122.4(5)
C(3)-C(2)-H(2)	120.1	N(1)-C(9)-C(10)	118.0(4)
Pd(1)-C(2)-H(2)	120.1	C(8)-C(9)-C(10)	119.6(4)
C(2)-C(3)-Pd(1)	70.2(3)	N(2)-C(10)-C(11)	120.3(5)
C(2)-C(3)-H(3)A	116.6	N(2)-C(10)-C(9)	116.7(4)
Pd(1)-C(3)-H(3)A	116.6	C(11)-C(10)-C(9)	122.8(5)
C(2)-C(3)-H(3)B	116.6	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(7)
Pd(1)-C(3)-H(3)B	116.6	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
H(3)A-C(3)-H(3)B	113.6	C(10)-C(11)-H(11)	120.0
O(1)-C(4)-C(21)	104.5(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118.2(6)
O(1)-C(4)-C(15)	109.2(4)	C(13)-C(12)-H(12)	120.9
C(21)-C(4)-C(15)	108.2(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.9
O(1)-C(4)-C(5)	111.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.2(7)
C(21)-C(4)-C(5)	111.7(4)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(15)-C(4)-C(5)	111.9(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(6)-C(5)-N(1)	123.2(4)	N(2)-C(14)-C(13)	121.2(7)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(5)	N(2)-C(14)-H(14)	119.4
N(1)-C(5)-C(4)	116.6(4)	C(13)-C(14)-H(14)	119.4

C(16)-C(15)-C(20)	118.6(5)	C(28)-C(30)-H(30)A	109.5
C(16)-C(15)-C(4)	119.4(5)	C(28)-C(30)-H(30)B	109.5
C(20)-C(15)-C(4)	121.9(4)	H(30)A-C(30)-H(30)B	109.5
C(15)-C(16)-C(17)	120.2(7)	C(28)-C(30)-H(30)C	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	119.9	H(30)A-C(30)-H(30)C	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	119.9	H(30)B-C(30)-H(30)C	109.5
C(18)-C(17)-C(16)	120.8(7)	N(2)-Pd(1)-C(1)	99.7(2)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	N(2)-Pd(1)-C(2)	131.9(2)
C(16)-C(17)-H(17)	119.6	C(1)-Pd(1)-C(2)	37.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.2(6)	N(2)-Pd(1)-C(3)	166.3(2)
C(17)-C(18)-H(18)	120.4	C(1)-Pd(1)-C(3)	67.0(3)
C(19)-C(18)-H(18)	120.4	C(2)-Pd(1)-C(3)	37.4(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.5(7)	N(2)-Pd(1)-N(1)	77.85(16)
C(18)-C(19)-H(19)	119.7	C(1)-Pd(1)-N(1)	172.0(2)
C(20)-C(19)-H(19)	119.7	C(2)-Pd(1)-N(1)	147.9(2)
C(19)-C(20)-C(15)	120.6(6)	C(3)-Pd(1)-N(1)	114.87(19)
C(19)-C(20)-H(20)	119.7	F(1)-P(1)-F(4)	177.4(8)
C(15)-C(20)-H(20)	119.7	F(1)-P(1)-F(2)	88.9(6)
C(22)-C(21)-C(26)	119.3(5)	F(4)-P(1)-F(2)	90.0(6)
C(22)-C(21)-C(4)	122.2(4)	F(1)-P(1)-F(3)	87.7(7)
C(26)-C(21)-C(4)	118.5(4)	F(4)-P(1)-F(3)	89.9(8)
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(5)	F(2)-P(1)-F(3)	87.5(5)
C(21)-C(22)-H(22)	120.6	F(1)-P(1)-F(5)	95.2(6)
C(23)-C(22)-H(22)	120.6	F(4)-P(1)-F(5)	85.8(7)
C(24)-C(23)-C(22)	122.0(6)	F(2)-P(1)-F(5)	174.5(6)
C(24)-C(23)-H(23)	119.0	F(3)-P(1)-F(5)	89.0(5)
C(22)-C(23)-H(23)	119.0	F(1)-P(1)-F(6)	96.9(7)
C(23)-C(24)-C(25)	118.9(5)	F(4)-P(1)-F(6)	85.6(7)
C(23)-C(24)-H(24)	120.5	F(2)-P(1)-F(6)	96.4(4)
C(25)-C(24)-H(24)	120.5	F(3)-P(1)-F(6)	173.9(6)
C(26)-C(25)-C(24)	119.5(6)	F(5)-P(1)-F(6)	86.7(4)
C(26)-C(25)-H(25)	120.2	C(5)-N(1)-C(9)	116.3(4)
C(24)-C(25)-H(25)	120.2	C(5)-N(1)-Pd(1)	134.3(3)
C(25)-C(26)-C(21)	121.3(6)	C(9)-N(1)-Pd(1)	109.0(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.3	C(10)-N(2)-C(14)	120.0(5)
C(21)-C(26)-H(26)	119.3	C(10)-N(2)-Pd(1)	116.7(3)
O(2)-C(27)-O(1)	124.9(4)	C(14)-N(2)-Pd(1)	123.2(5)
O(2)-C(27)-C(28)	123.8(4)	C(27)-O(1)-C(4)	120.4(3)
O(1)-C(27)-C(28)	111.3(4)	Cl(1)-C(31)-Cl(2)	116.9(5)
C(29)-C(28)-C(30)	125.4(6)	Cl(1)-C(31)-H(31)A	108.1
C(29)-C(28)-C(27)	120.8(5)	Cl(2)-C(31)-H(31)A	108.1
C(30)-C(28)-C(27)	113.8(5)	Cl(1)-C(31)-H(31)B	108.1
C(28)-C(29)-H(29)A	120.0	Cl(2)-C(31)-H(31)B	108.1
C(28)-C(29)-H(29)B	120.0	H(31)A-C(31)-H(31)B	107.3
H(29)A-C(29)-H(29)B	120.0		

8.7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.104(5)	0.065(3)	0.072(4)	-0.004(3)	0.003(3)	0.025(3)
C(2)	0.101(5)	0.084(4)	0.058(3)	0.000(3)	0.024(3)	0.029(4)
C(3)	0.103(4)	0.094(4)	0.035(2)	-0.002(3)	0.005(3)	0.042(4)
C(4)	0.041(2)	0.060(3)	0.044(2)	0.008(2)	0.0108(18)	0.0129(19)
C(5)	0.046(2)	0.062(3)	0.040(2)	0.011(2)	-0.0046(19)	-0.011(2)
C(6)	0.062(3)	0.067(3)	0.059(3)	0.017(3)	0.015(2)	0.015(2)
C(7)	0.072(3)	0.081(4)	0.053(3)	-0.001(3)	0.029(3)	0.012(3)
C(8)	0.068(3)	0.072(3)	0.048(3)	0.009(2)	0.016(2)	0.004(3)
C(9)	0.048(2)	0.067(3)	0.038(2)	0.008(2)	0.0036(19)	-0.008(2)
C(10)	0.052(3)	0.071(3)	0.053(3)	0.016(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C(11)	0.088(4)	0.107(5)	0.055(3)	0.028(3)	0.011(3)	0.003(4)
C(12)	0.101(5)	0.126(6)	0.073(4)	0.054(4)	0.004(4)	0.014(5)
C(13)	0.109(5)	0.102(5)	0.097(5)	0.047(5)	0.003(4)	0.026(4)
C(14)	0.099(5)	0.095(5)	0.086(5)	0.029(4)	0.005(4)	0.025(4)
C(15)	0.058(3)	0.062(3)	0.047(3)	0.013(2)	0.013(2)	0.014(2)
C(16)	0.068(3)	0.081(4)	0.081(4)	0.021(3)	0.009(3)	0.025(3)
C(17)	0.099(5)	0.137(7)	0.080(4)	0.035(5)	0.019(4)	0.069(5)
C(18)	0.156(7)	0.069(4)	0.077(4)	0.028(3)	0.029(5)	0.035(5)
C(19)	0.114(5)	0.064(4)	0.119(6)	0.032(4)	0.044(4)	0.024(4)
C(20)	0.082(4)	0.060(3)	0.085(4)	0.023(3)	0.022(3)	0.014(3)
C(21)	0.047(2)	0.062(3)	0.047(2)	0.009(2)	0.0079(19)	0.010(2)
C(22)	0.050(3)	0.067(3)	0.054(3)	0.010(2)	0.003(2)	0.007(2)
C(23)	0.058(3)	0.069(3)	0.078(4)	0.007(3)	-0.004(3)	-0.003(3)
C(24)	0.072(4)	0.093(4)	0.067(4)	-0.006(3)	-0.015(3)	-0.002(3)
C(25)	0.095(4)	0.102(5)	0.054(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.021(4)
C(26)	0.067(3)	0.080(4)	0.049(3)	0.010(3)	0.002(2)	0.006(3)
C(27)	0.047(2)	0.052(2)	0.049(3)	0.012(2)	0.011(2)	0.003(2)
C(28)	0.048(3)	0.069(3)	0.070(3)	0.013(3)	0.013(2)	0.011(2)
C(29)	0.065(4)	0.134(6)	0.089(5)	0.026(4)	0.029(3)	0.027(4)
C(30)	0.056(3)	0.120(6)	0.121(6)	0.014(5)	-0.005(4)	0.022(4)
Pd(1)	0.0571(3)	0.0570(3)	0.0502(3)	0.00484(18)	0.00249(18)	0.00905(18)
P(1)	0.0850(11)	0.0720(10)	0.0752(10)	0.0197(8)	0.0022(8)	-0.0002(8)
F(1)	0.166(7)	0.372(15)	0.289(11)	0.051(10)	-0.128(8)	0.001(8)
F(2)	0.338(11)	0.096(4)	0.181(7)	0.036(4)	0.059(7)	-0.016(5)
F(3)	0.411(14)	0.270(10)	0.294(11)	0.188(9)	0.260(11)	0.199(10)
F(4)	0.229(9)	0.437(18)	0.366(14)	0.277(14)	-0.156(10)	-0.088(10)
F(5)	0.364(12)	0.101(4)	0.220(7)	0.044(5)	0.134(8)	0.016(6)
F(6)	0.344(12)	0.176(6)	0.225(8)	0.031(6)	0.194(8)	0.030(7)
N(1)	0.0398(18)	0.056(2)	0.0351(18)	0.0047(15)	0.0024(14)	-0.0002(16)
N(2)	0.064(3)	0.072(3)	0.059(3)	0.020(2)	-0.006(2)	0.008(2)
O(1)	0.0426(15)	0.0617(18)	0.0406(15)	0.0061(14)	0.0107(13)	0.0088(14)
O(2)	0.0589(19)	0.075(2)	0.0498(19)	-0.0012(17)	0.0131(15)	-0.0031(17)
C(31)	0.125(7)	0.106(6)	0.143(8)	0.008(6)	0.012(6)	-0.019(5)
Cl(1)	0.196(3)	0.126(2)	0.394(7)	0.070(3)	0.088(4)	0.048(2)
Cl(2)	0.153(2)	0.199(3)	0.1193(19)	0.0358(19)	-0.0013(17)	-0.064(2)

8.7.5 Torsionswinkel (deg)

Pd(1)-C(1)-C(2)-C(3)	55.4(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)-Pd(1)	-54.2(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.2(8)
O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-139.9(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.8(8)
C(21)-C(4)-C(5)-C(6)	103.9(5)	C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	4.4(8)
C(15)-C(4)-C(5)-C(6)	-17.6(6)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-174.4(5)
O(1)-C(4)-C(5)-N(1)	40.9(5)	N(1)-C(9)-C(10)-N(2)	6.0(6)
C(21)-C(4)-C(5)-N(1)	-75.3(5)	C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	-175.1(5)
C(15)-C(4)-C(5)-N(1)	163.2(4)	N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-169.9(5)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3(8)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	9.0(7)

N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	2.3(9)	C(3)-C(2)-Pd(1)-C(1)	-131.0(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	178.1(6)	C(1)-C(2)-Pd(1)-C(3)	131.0(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.0(11)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(1)	169.4(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(12)	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(1)	38.5(7)
C(12)-C(13)-C(14)-N(2)	-0.4(12)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(2)	43.6(11)
O(1)-C(4)-C(15)-C(16)	-156.4(5)	C(2)-C(3)-Pd(1)-C(1)	29.8(4)
C(21)-C(4)-C(15)-C(16)	-43.3(6)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(1)	-158.6(4)
C(5)-C(4)-C(15)-C(16)	80.2(6)	C(6)-C(5)-N(1)-C(9)	3.7(6)
O(1)-C(4)-C(15)-C(20)	21.6(6)	C(4)-C(5)-N(1)-C(9)	-177.2(4)
C(21)-C(4)-C(15)-C(20)	134.7(5)	C(6)-C(5)-N(1)-Pd(1)	-168.5(4)
C(5)-C(4)-C(15)-C(20)	-101.8(5)	C(4)-C(5)-N(1)-Pd(1)	10.7(6)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	1.8(9)	C(8)-C(9)-N(1)-C(5)	-5.7(6)
C(4)-C(15)-C(16)-C(17)	179.9(5)	C(10)-C(9)-N(1)-C(5)	173.2(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-4.7(10)	C(8)-C(9)-N(1)-Pd(1)	168.3(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	4.2(11)	C(10)-C(9)-N(1)-Pd(1)	-12.8(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.9(11)	N(2)-Pd(1)-N(1)-C(5)	-175.9(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-1.9(10)	C(1)-Pd(1)-N(1)-C(5)	111.3(14)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	1.4(9)	C(2)-Pd(1)-N(1)-C(5)	-15.3(6)
C(4)-C(15)-C(20)-C(19)	-176.6(5)	C(3)-Pd(1)-N(1)-C(5)	9.3(5)
O(1)-C(4)-C(21)-C(22)	-120.9(5)	N(2)-Pd(1)-N(1)-C(9)	11.5(3)
C(15)-C(4)-C(21)-C(22)	122.8(5)	C(1)-Pd(1)-N(1)-C(9)	-61.2(15)
C(5)-C(4)-C(21)-C(22)	-0.8(6)	C(2)-Pd(1)-N(1)-C(9)	172.2(4)
O(1)-C(4)-C(21)-C(26)	58.8(5)	C(3)-Pd(1)-N(1)-C(9)	-163.2(3)
C(15)-C(4)-C(21)-C(26)	-57.5(5)	C(11)-C(10)-N(2)-C(14)	-2.6(8)
C(5)-C(4)-C(21)-C(26)	178.9(4)	C(9)-C(10)-N(2)-C(14)	-178.6(5)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.1(7)	C(11)-C(10)-N(2)-Pd(1)	-178.7(4)
C(4)-C(21)-C(22)-C(23)	179.6(5)	C(9)-C(10)-N(2)-Pd(1)	5.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.5(8)	C(13)-C(14)-N(2)-C(10)	1.7(10)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.1(10)	C(13)-C(14)-N(2)-Pd(1)	177.5(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.8(10)	C(1)-Pd(1)-N(2)-C(10)	163.1(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1.3(9)	C(2)-Pd(1)-N(2)-C(10)	-175.5(4)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.8(8)	C(3)-Pd(1)-N(2)-C(10)	150.2(9)
C(4)-C(21)-C(26)-C(25)	179.5(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)-C(10)	-9.2(4)
O(2)-C(27)-C(28)-C(29)	150.1(6)	C(1)-Pd(1)-N(2)-C(14)	-12.9(6)
O(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-30.2(8)	C(2)-Pd(1)-N(2)-C(14)	8.5(7)
O(2)-C(27)-C(28)-C(30)	-28.0(8)	C(3)-Pd(1)-N(2)-C(14)	-25.7(11)
O(1)-C(27)-C(28)-C(30)	151.7(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)-C(14)	174.8(5)
C(2)-C(1)-Pd(1)-N(2)	153.4(4)	O(2)-C(27)-O(1)-C(4)	6.0(7)
C(2)-C(1)-Pd(1)-C(3)	-29.9(4)	C(28)-C(27)-O(1)-C(4)	-173.7(4)
C(2)-C(1)-Pd(1)-N(1)	-135.3(13)	C(21)-C(4)-O(1)-C(27)	160.0(4)
C(1)-C(2)-Pd(1)-N(2)	-36.4(6)	C(15)-C(4)-O(1)-C(27)	-84.5(5)
C(3)-C(2)-Pd(1)-N(2)	-167.4(4)	C(5)-C(4)-O(1)-C(27)	39.4(5)

8.8 [Pd(C₃H₅)₄BiPyDMA]⁺PF₆⁻ 115

Summenformel	C ₃₀ H ₂₇ F ₆ N ₂ O ₂ PPd	
Molgewicht	698.91 g/mol	
Kristallgröße	0.20 x 0.13 x 0.10 mm ³ , farbloses Prisma	
Raumgruppe	P21/n (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 10.405(1) Å	α = 90.00°
	b = 23.786(1) Å	β = 110.92(1)°
	c = 12.304(1) Å	γ = 90.00°
	V = 2844.4(4) Å ³	z = 4 F(000) = 1408
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.632 g cm ⁻³	

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoKα
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'

_diffrn_radiation_monochromator	graphite
_diffrn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffrn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans
_diffrn_standards_decay_%	0
_diffrn_reflns_number	19714
_diffrn_reflns_av_R_equivalents	0.0809
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI	0.1362
_diffrn_reflns_limit_h_min	-12
_diffrn_reflns_limit_h_max	12
_diffrn_reflns_limit_k_min	-24
_diffrn_reflns_limit_k_max	29
_diffrn_reflns_limit_l_min	-15
_diffrn_reflns_limit_l_max	15
_diffrn_reflns_theta_min	4.08
_diffrn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	5750
_reflns_number_gt	2203
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\(s^2(Fo^2)+(0.0869P)^2+0.0000P\)] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	5750
_refine_ls_number_parameters	377
_refine_ls_number_restraints	9
_refine_ls_R_factor_all	0.1841
_refine_ls_R_factor_gt	0.0647
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1944
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1533
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.915
_refine_ls_restrained_S_all	0.919
_refine_ls_shift/su_max	0.044
_refine_ls_shift/su_mean	0.002

8.8.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_{\text{äq}}$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.5592(9)	0.0777(5)	0.7478(9)	0.124(4)
H(1)A	0.5062	0.0465	0.7605	0.149
H(1)B	0.5286	0.1140	0.7649	0.149
C(2)	0.5937(11)	0.0748(7)	0.6512(10)	0.148(5)
H(2)	0.5837	0.1084	0.6027	0.178
C(3)	0.6678(11)	0.0316(5)	0.6366(8)	0.119(4)
H(3)A	0.7115	0.0366	0.5795	0.143
H(3)B	0.6284	-0.0055	0.6346	0.143
C(4)	1.0474(7)	0.1945(3)	1.2814(5)	0.0550(18)
C(5)	0.9808(7)	0.1630(3)	1.1681(5)	0.0506(17)

C(6)	0.8393(7)	0.1594(3)	1.1194(6)	0.0626(19)
H(6)	0.7849	0.1767	1.1554	0.075
C(7)	0.7789(7)	0.1300(3)	1.0171(6)	0.067(2)
H(7)	0.6834	0.1296	0.9837	0.080
C(8)	0.9881(7)	0.1019(3)	1.0149(6)	0.0511(17)
C(9)	1.0534(7)	0.1321(3)	1.1148(6)	0.0552(18)
H(9)	1.1490	0.1317	1.1472	0.066
C(10)	1.0590(7)	0.0655(3)	0.9540(6)	0.0497(17)
C(11)	1.1954(8)	0.0535(3)	1.0013(7)	0.068(2)
H(11)	1.2486	0.0683	1.0733	0.082
C(12)	1.2552(9)	0.0188(4)	0.9408(8)	0.084(3)
H(12)	1.3486	0.0102	0.9700	0.101
C(13)	1.1676(11)	-0.0025(3)	0.8346(8)	0.083(2)
H(13)	1.2030	-0.0258	0.7914	0.099
C(14)	1.0326(10)	0.0104(3)	0.7934(7)	0.075(2)
H(14)	0.9770	-0.0045	0.7223	0.090
C(15)	1.0816(7)	0.1490(3)	1.3760(5)	0.0540(17)
C(16)	0.9767(8)	0.1301(3)	1.4106(7)	0.071(2)
H(16)	0.8901	0.1465	1.3800	0.086
C(17)	0.9997(10)	0.0868(4)	1.4905(7)	0.085(2)
H(17)	0.9282	0.0748	1.5135	0.102
C(18)	1.1226(11)	0.0618(4)	1.5352(7)	0.084(3)
H(18)	1.1361	0.0329	1.5892	0.101
C(19)	1.2282(10)	0.0785(3)	1.5016(7)	0.084(3)
H(19)	1.3134	0.0610	1.5335	0.100
C(20)	1.2104(4)	0.12172(15)	1.4199(4)	0.072(2)
H(20)	1.2818	0.1321	1.3953	0.087
C(21)	0.9711(4)	0.24344(15)	1.3053(4)	0.060(2)
C(22)	0.8680(4)	0.27179(15)	1.2183(4)	0.118(4)
H(22)	0.8486	0.2624	1.1407	0.142
C(23)	0.7940(4)	0.31416(15)	1.2473(4)	0.110(3)
H(23)	0.7250	0.3331	1.1890	0.132
C(24)	0.8230(4)	0.32818(15)	1.3633(4)	0.174(7)
H(24)	0.7735	0.3565	1.3826	0.209
C(25)	0.9261(4)	0.29982(15)	1.4503(4)	0.186(8)
H(25)	0.9455	0.3092	1.5279	0.224
C(26)	1.0001(4)	0.25746(15)	1.4214(4)	0.125(5)
H(26)	1.0691	0.2385	1.4796	0.150
C(27)	1.1869(10)	0.2519(4)	1.2080(11)	0.091(3)
C(28)	1.3348(12)	0.2746(5)	1.2372(11)	0.118(4)
C(29)	1.3508(16)	0.3050(5)	1.1540(13)	0.171(6)
H(29)A	1.4355	0.3216	1.1649	0.205
H(29)B	1.2776	0.3100	1.0842	0.205
C(30)	1.4328(10)	0.2616(5)	1.3505(10)	0.116(4)
H(30)A	1.4426	0.2215	1.3593	0.139
H(30)B	1.4011	0.2765	1.4090	0.139
H(30)C	1.5201	0.2780	1.3589	0.139
N(1)	0.8502(6)	0.1023(2)	0.9644(5)	0.0591(15)
N(2)	0.9751(6)	0.0440(2)	0.8517(5)	0.0594(15)
O(1)	1.1812(6)	0.2164(3)	1.2889(5)	0.0881(17)
O(2)	1.0972(8)	0.2653(3)	1.1306(6)	0.116(2)
Pd(1)	0.77003(6)	0.06588(3)	0.80102(5)	0.0720(3)
P(1)	0.5450(3)	0.09961(14)	0.2647(3)	0.0929(8)
F(1)A	0.4105(19)	0.1279(14)	0.219(3)	0.153(11)
F(1)B	0.4022(16)	0.1011(13)	0.258(2)	0.140(8)
F(2)	0.6139(9)	0.1544(4)	0.2617(11)	0.196(3)
F(3)	0.5552(11)	0.0778(6)	0.1565(9)	0.236(5)
F(4)	0.6488(10)	0.0604(5)	0.3426(9)	0.225(4)
F(5)	0.582(3)	0.1192(10)	0.3891(12)	0.404(10)
F(6)A	0.519(7)	0.0353(17)	0.219(6)	0.39(3)

F(6)B	0.449(9)	0.051(4)	0.290(10)	0.55(6)
F(6)C	0.511(18)	0.154(4)	0.181(10)	0.25(6)
F(6)D	0.445(12)	0.085(5)	0.336(11)	0.17(4)

8.8.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.361(14)	C(17)-H(17)	0.9300
C(1)-Pd(1)	2.072(9)	C(18)-C(19)	1.363(12)
C(1)-H(1)A	0.9700	C(18)-H(18)	0.9300
C(1)-H(1)B	0.9700	C(19)-C(20)	1.403(9)
C(2)-C(3)	1.334(14)	C(19)-H(19)	0.9300
C(2)-Pd(1)	2.097(10)	C(20)-H(20)	0.9300
C(2)-H(2)	0.9800	C(21)-C(22)	1.3900
C(3)-Pd(1)	2.087(9)	C(21)-C(26)	1.3900
C(3)-H(3)A	0.9700	C(22)-C(23)	1.3900
C(3)-H(3)B	0.9700	C(22)-H(22)	0.9300
C(4)-O(1)	1.458(8)	C(23)-C(24)	1.3900
C(4)-C(21)	1.496(8)	C(23)-H(23)	0.9300
C(4)-C(5)	1.515(8)	C(24)-C(25)	1.3900
C(4)-C(15)	1.535(9)	C(24)-H(24)	0.9300
C(5)-C(9)	1.376(8)	C(25)-C(26)	1.3900
C(5)-C(6)	1.380(8)	C(25)-H(25)	0.9300
C(6)-C(7)	1.380(9)	C(26)-H(26)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300	C(27)-O(2)	1.115(10)
C(7)-N(1)	1.324(8)	C(27)-O(1)	1.323(12)
C(7)-H(7)	0.9300	C(27)-C(28)	1.547(14)
C(8)-N(1)	1.345(8)	C(28)-C(29)	1.312(8)
C(8)-C(9)	1.376(8)	C(28)-C(30)	1.437(8)
C(8)-C(10)	1.500(9)	C(29)-H(29)A	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300	C(29)-H(29)B	0.9300
C(10)-N(2)	1.351(8)	C(30)-H(30)A	0.9600
C(10)-C(11)	1.359(9)	C(30)-H(30)B	0.9600
C(11)-C(12)	1.398(10)	C(30)-H(30)C	0.9600
C(11)-H(11)	0.9300	N(1)-Pd(1)	2.070(5)
C(12)-C(13)	1.394(11)	N(2)-Pd(1)	2.064(6)
C(12)-H(12)	0.9300	P(1)-F(1)B	1.459(13)
C(13)-C(14)	1.348(10)	P(1)-F(3)	1.467(9)
C(13)-H(13)	0.9300	P(1)-F(1)A	1.471(14)
C(14)-N(2)	1.349(9)	P(1)-F(4)	1.488(8)
C(14)-H(14)	0.9300	P(1)-F(2)	1.495(8)
C(15)-C(16)	1.381(9)	P(1)-F(5)	1.512(14)
C(15)-C(20)	1.412(8)	P(1)-F(6)A	1.62(4)
C(16)-C(17)	1.384(10)	P(1)-F(6)C	1.62(4)
C(16)-H(16)	0.9300	P(1)-F(6)D	1.62(4)
C(17)-C(18)	1.338(11)	P(1)-F(6)B	1.63(4)

8.8.3 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-Pd(1)	71.9(6)	C(2)-C(3)-H(3)A	116.4
C(2)-C(1)-H(1)A	116.4	Pd(1)-C(3)-H(3)A	116.4
Pd(1)-C(1)-H(1)A	116.4	C(2)-C(3)-H(3)B	116.4
C(2)-C(1)-H(1)B	116.4	Pd(1)-C(3)-H(3)B	116.4
Pd(1)-C(1)-H(1)B	116.4	H(3)A-C(3)-H(3)B	113.4
H(1)A-C(1)-H(1)B	113.4	O(1)-C(4)-C(21)	105.8(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.1(13)	O(1)-C(4)-C(5)	110.4(5)
C(3)-C(2)-Pd(1)	71.0(6)	C(21)-C(4)-C(5)	117.7(5)
C(1)-C(2)-Pd(1)	70.0(6)	O(1)-C(4)-C(15)	104.2(5)
C(3)-C(2)-H(2)	119.1	C(21)-C(4)-C(15)	113.2(5)
C(1)-C(2)-H(2)	119.1	C(5)-C(4)-C(15)	104.8(5)
Pd(1)-C(2)-H(2)	119.1	C(9)-C(5)-C(6)	116.3(6)
C(2)-C(3)-Pd(1)	71.8(6)	C(9)-C(5)-C(4)	123.6(6)

C(6)-C(5)-C(4)	119.8(6)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(7)-C(6)-C(5)	119.7(6)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0
C(7)-C(6)-H(6)	120.2	C(25)-C(26)-H(26)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(21)-C(26)-H(26)	120.0
N(1)-C(7)-C(6)	123.2(7)	O(2)-C(27)-O(1)	125.2(10)
N(1)-C(7)-H(7)	118.4	O(2)-C(27)-C(28)	123.9(12)
C(6)-C(7)-H(7)	118.4	O(1)-C(27)-C(28)	110.8(10)
N(1)-C(8)-C(9)	121.0(6)	C(29)-C(28)-C(30)	129.2(13)
N(1)-C(8)-C(10)	113.9(6)	C(29)-C(28)-C(27)	113.8(12)
C(9)-C(8)-C(10)	125.0(6)	C(30)-C(28)-C(27)	116.9(10)
C(8)-C(9)-C(5)	121.6(6)	C(28)-C(29)-H(29)A	120.0
C(8)-C(9)-H(9)	119.2	C(28)-C(29)-H(29)B	120.0
C(5)-C(9)-H(9)	119.2	H(29)A-C(29)-H(29)B	120.0
N(2)-C(10)-C(11)	123.3(6)	C(28)-C(30)-H(30)A	109.5
N(2)-C(10)-C(8)	114.5(6)	C(28)-C(30)-H(30)B	109.5
C(11)-C(10)-C(8)	122.2(7)	H(30)A-C(30)-H(30)B	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(8)	C(28)-C(30)-H(30)C	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	120.3	H(30)A-C(30)-H(30)C	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	120.3	H(30)B-C(30)-H(30)C	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	116.6(8)	C(7)-N(1)-C(8)	117.9(6)
C(13)-C(12)-H(12)	121.7	C(7)-N(1)-Pd(1)	125.6(5)
C(11)-C(12)-H(12)	121.7	C(8)-N(1)-Pd(1)	116.1(4)
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(7)	C(14)-N(2)-C(10)	117.3(7)
C(14)-C(13)-H(13)	119.5	C(14)-N(2)-Pd(1)	126.6(5)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5	C(10)-N(2)-Pd(1)	116.1(4)
C(13)-C(14)-N(2)	122.4(7)	C(27)-O(1)-C(4)	118.6(7)
C(13)-C(14)-H(14)	118.8	N(2)-Pd(1)-N(1)	78.3(2)
N(2)-C(14)-H(14)	118.8	N(2)-Pd(1)-C(1)	173.2(4)
C(16)-C(15)-C(20)	118.6(6)	N(1)-Pd(1)-C(1)	105.3(3)
C(16)-C(15)-C(4)	118.0(6)	N(2)-Pd(1)-C(3)	108.0(4)
C(20)-C(15)-C(4)	123.1(6)	N(1)-Pd(1)-C(3)	173.7(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.4(8)	C(1)-Pd(1)-C(3)	68.3(4)
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	N(2)-Pd(1)-C(2)	141.0(5)
C(17)-C(16)-H(16)	119.8	N(1)-Pd(1)-C(2)	137.3(5)
C(18)-C(17)-C(16)	121.3(9)	C(1)-Pd(1)-C(2)	38.1(4)
C(18)-C(17)-H(17)	119.3	C(3)-Pd(1)-C(2)	37.2(4)
C(16)-C(17)-H(17)	119.3	F(1)B-P(1)-F(3)	111.0(13)
C(17)-C(18)-C(19)	120.1(9)	F(1)B-P(1)-F(1)A	32.3(12)
C(17)-C(18)-H(18)	120.0	F(3)-P(1)-F(1)A	100.6(15)
C(19)-C(18)-H(18)	120.0	F(1)B-P(1)-F(4)	122.9(11)
C(18)-C(19)-C(20)	121.1(8)	F(3)-P(1)-F(4)	95.3(7)
C(18)-C(19)-H(19)	119.4	F(1)A-P(1)-F(4)	154.7(14)
C(20)-C(19)-H(19)	119.4	F(1)B-P(1)-F(2)	117.7(13)
C(19)-C(20)-C(15)	118.4(6)	F(3)-P(1)-F(2)	95.4(7)
C(19)-C(20)-H(20)	120.8	F(1)A-P(1)-F(2)	89.5(14)
C(15)-C(20)-H(20)	120.8	F(4)-P(1)-F(2)	108.6(7)
C(22)-C(21)-C(26)	120.0	F(1)B-P(1)-F(5)	86.4(16)
C(22)-C(21)-C(4)	122.9(3)	F(3)-P(1)-F(5)	162.2(11)
C(26)-C(21)-C(4)	116.9(3)	F(1)A-P(1)-F(5)	96.1(17)
C(21)-C(22)-C(23)	120.0	F(4)-P(1)-F(5)	71.2(7)
C(21)-C(22)-H(22)	120.0	F(2)-P(1)-F(5)	78.7(10)
C(23)-C(22)-H(22)	120.0	F(1)B-P(1)-F(6)A	88(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.0	F(3)-P(1)-F(6)A	54(2)
C(24)-C(23)-H(23)	120.0	F(1)A-P(1)-F(6)A	106(3)
C(22)-C(23)-H(23)	120.0	F(4)-P(1)-F(6)A	68(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.0	F(2)-P(1)-F(6)A	147(3)
C(23)-C(24)-H(24)	120.0	F(5)-P(1)-F(6)A	126(3)
C(25)-C(24)-H(24)	120.0	F(1)B-P(1)-F(6)C	87(6)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0	F(3)-P(1)-F(6)C	77(5)
C(26)-C(25)-H(25)	120.0	F(1)A-P(1)-F(6)C	55(6)

F(4)-P(1)-F(6)C	149(7)	F(6)C-P(1)-F(6)D	119(7)
F(2)-P(1)-F(6)C	44(6)	F(1)B-P(1)-F(6)B	49(4)
F(5)-P(1)-F(6)C	108(5)	F(3)-P(1)-F(6)B	100(4)
F(6)A-P(1)-F(6)C	125(6)	F(1)A-P(1)-F(6)B	80(4)
F(1)B-P(1)-F(6)D	37(5)	F(4)-P(1)-F(6)B	78(4)
F(3)-P(1)-F(6)D	133(5)	F(2)-P(1)-F(6)B	163(4)
F(1)A-P(1)-F(6)D	66(4)	F(5)-P(1)-F(6)B	89(4)
F(4)-P(1)-F(6)D	89(5)	F(6)A-P(1)-F(6)B	50(4)
F(2)-P(1)-F(6)D	128(5)	F(6)C-P(1)-F(6)B	133(7)
F(5)-P(1)-F(6)D	60(5)	F(6)D-P(1)-F(6)B	35(5)
F(6)A-P(1)-F(6)D	85(5)		

8.8.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.054(6)	0.203(12)	0.085(7)	-0.052(7)	-0.012(5)	0.008(6)
C(2)	0.086(8)	0.233(16)	0.085(8)	-0.034(9)	-0.019(6)	0.015(9)
C(3)	0.108(8)	0.141(9)	0.088(7)	-0.046(7)	0.009(6)	0.015(7)
C(4)	0.047(4)	0.065(5)	0.050(4)	0.000(4)	0.013(3)	-0.025(4)
C(5)	0.042(4)	0.062(5)	0.048(4)	-0.004(3)	0.016(3)	-0.003(3)
C(6)	0.055(5)	0.076(5)	0.057(4)	-0.012(4)	0.020(4)	0.002(4)
C(7)	0.046(4)	0.085(6)	0.060(5)	-0.013(4)	0.009(4)	-0.002(4)
C(8)	0.052(5)	0.058(5)	0.045(4)	0.012(3)	0.018(3)	0.001(4)
C(9)	0.038(4)	0.069(5)	0.054(4)	-0.003(4)	0.011(3)	-0.003(4)
C(10)	0.053(4)	0.048(4)	0.054(4)	0.017(4)	0.026(4)	0.009(4)
C(11)	0.076(6)	0.069(5)	0.069(5)	0.013(4)	0.037(5)	0.009(4)
C(12)	0.081(6)	0.091(7)	0.087(7)	0.016(5)	0.038(5)	0.031(5)
C(13)	0.105(7)	0.081(6)	0.080(6)	0.008(5)	0.056(6)	0.025(6)
C(14)	0.096(7)	0.079(6)	0.057(5)	0.003(4)	0.037(5)	0.008(5)
C(15)	0.056(5)	0.054(4)	0.047(4)	-0.011(3)	0.012(3)	-0.006(4)
C(16)	0.064(5)	0.072(5)	0.079(5)	0.005(5)	0.027(4)	0.003(4)
C(17)	0.091(7)	0.085(6)	0.082(6)	0.025(5)	0.036(5)	0.008(5)
C(18)	0.109(8)	0.080(6)	0.057(5)	0.006(4)	0.024(5)	-0.014(6)
C(19)	0.094(7)	0.071(6)	0.058(5)	-0.006(4)	-0.007(5)	0.011(5)
C(20)	0.059(5)	0.087(6)	0.066(5)	-0.008(5)	0.016(4)	0.002(5)
C(21)	0.031(4)	0.064(5)	0.089(6)	0.023(4)	0.024(4)	0.016(4)
C(22)	0.105(8)	0.120(8)	0.152(10)	-0.051(7)	0.074(7)	-0.024(7)
C(23)	0.104(7)	0.074(7)	0.159(10)	-0.004(7)	0.055(7)	0.020(6)
C(24)	0.217(15)	0.105(9)	0.288(18)	-0.065(12)	0.196(15)	-0.053(10)
C(25)	0.198(15)	0.163(14)	0.171(13)	0.041(10)	0.033(11)	-0.106(12)
C(26)	0.255(14)	0.041(5)	0.143(9)	-0.030(5)	0.148(10)	0.013(6)
C(27)	0.065(7)	0.070(7)	0.131(10)	-0.024(7)	0.026(6)	-0.013(5)
C(28)	0.126(11)	0.098(8)	0.162(12)	-0.027(8)	0.093(10)	-0.006(8)
C(29)	0.221(16)	0.117(10)	0.237(16)	0.024(10)	0.158(13)	0.012(9)
C(30)	0.082(7)	0.127(9)	0.141(10)	-0.037(8)	0.041(7)	-0.018(6)
N(1)	0.053(4)	0.065(4)	0.062(4)	-0.014(3)	0.023(3)	0.001(3)
N(2)	0.086(5)	0.057(4)	0.044(3)	-0.007(3)	0.034(3)	0.002(3)
O(1)	0.107(5)	0.079(4)	0.091(4)	0.004(3)	0.051(4)	0.007(4)
O(2)	0.118(6)	0.135(6)	0.095(5)	0.019(4)	0.039(4)	-0.017(5)
Pd(1)	0.0688(5)	0.0827(5)	0.0568(4)	-0.0154(3)	0.0132(3)	0.0008(3)
P(1)	0.0655(18)	0.124(2)	0.095(2)	0.0016(18)	0.0350(15)	0.0002(18)
F(1)A	0.076(13)	0.21(3)	0.17(3)	-0.034(18)	0.042(11)	0.025(15)
F(1)B	0.089(10)	0.21(3)	0.135(18)	0.010(14)	0.056(10)	-0.025(11)
F(2)	0.145(7)	0.213(9)	0.245(11)	0.009(7)	0.086(7)	-0.032(6)
F(3)	0.231(10)	0.307(13)	0.198(10)	0.011(9)	0.111(8)	0.106(9)
F(4)	0.182(9)	0.275(11)	0.163(8)	0.048(8)	-0.007(6)	0.071(8)
F(5)	0.52(3)	0.45(3)	0.186(13)	-0.032(15)	0.051(15)	0.08(3)

8.8.5 Torsionswinkel (deg)

Pd(1)-C(1)-C(2)-C(3)	52.3(10)	C(4)-C(21)-C(26)-C(25)	-175.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Pd(1)	-51.8(10)	O(2)-C(27)-C(28)-C(29)	-9.6(16)
O(1)-C(4)-C(5)-C(9)	34.2(9)	O(1)-C(27)-C(28)-C(29)	172.7(9)
C(21)-C(4)-C(5)-C(9)	155.7(6)	O(2)-C(27)-C(28)-C(30)	168.4(11)
C(15)-C(4)-C(5)-C(9)	-77.5(8)	O(1)-C(27)-C(28)-C(30)	-9.4(12)
O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-152.8(6)	C(6)-C(7)-N(1)-C(8)	1.6(11)
C(21)-C(4)-C(5)-C(6)	-31.3(9)	C(6)-C(7)-N(1)-Pd(1)	-171.6(5)
C(15)-C(4)-C(5)-C(6)	95.5(7)	C(9)-C(8)-N(1)-C(7)	-3.7(10)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	-5.5(10)	C(10)-C(8)-N(1)-C(7)	175.1(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.0(6)	C(9)-C(8)-N(1)-Pd(1)	170.1(5)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	3.2(11)	C(10)-C(8)-N(1)-Pd(1)	-11.1(7)
N(1)-C(8)-C(9)-C(5)	1.1(10)	C(13)-C(14)-N(2)-C(10)	0.8(11)
C(10)-C(8)-C(9)-C(5)	-177.6(6)	C(13)-C(14)-N(2)-Pd(1)	-178.7(6)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	3.5(10)	C(11)-C(10)-N(2)-C(14)	-2.0(9)
C(4)-C(5)-C(9)-C(8)	176.8(6)	C(8)-C(10)-N(2)-C(14)	-179.2(6)
N(1)-C(8)-C(10)-N(2)	7.0(8)	C(11)-C(10)-N(2)-Pd(1)	177.6(5)
C(9)-C(8)-C(10)-N(2)	-174.2(6)	C(8)-C(10)-N(2)-Pd(1)	0.3(7)
N(1)-C(8)-C(10)-C(11)	-170.3(6)	O(2)-C(27)-O(1)-C(4)	-3.0(15)
C(9)-C(8)-C(10)-C(11)	8.5(10)	C(28)-C(27)-O(1)-C(4)	174.6(6)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	2.2(10)	C(21)-C(4)-O(1)-C(27)	-68.6(7)
C(8)-C(10)-C(11)-C(12)	179.2(6)	C(5)-C(4)-O(1)-C(27)	59.7(9)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.1(11)	C(15)-C(4)-O(1)-C(27)	171.8(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(12)	C(14)-N(2)-Pd(1)-N(1)	174.9(6)
C(12)-C(13)-C(14)-N(2)	0.1(12)	C(10)-N(2)-Pd(1)-N(1)	-4.7(4)
O(1)-C(4)-C(15)-C(16)	164.1(6)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(1)	52(3)
C(21)-C(4)-C(15)-C(16)	49.7(7)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(1)	-128(3)
C(5)-C(4)-C(15)-C(16)	-79.9(7)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(3)	-4.2(7)
O(1)-C(4)-C(15)-C(20)	-22.8(7)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(3)	176.3(5)
C(21)-C(4)-C(15)-C(20)	-137.2(5)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(2)	-25.8(10)
C(5)-C(4)-C(15)-C(20)	93.2(6)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(2)	154.6(7)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	2.7(10)	C(7)-N(1)-Pd(1)-N(2)	-177.9(6)
C(4)-C(15)-C(16)-C(17)	176.1(7)	C(8)-N(1)-Pd(1)-N(2)	8.8(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.7(12)	C(7)-N(1)-Pd(1)-C(1)	-3.9(7)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.5(13)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(1)	-177.2(6)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.3(12)	C(7)-N(1)-Pd(1)-C(3)	-6(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	2.3(9)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(3)	-179(100)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-3.4(8)	C(7)-N(1)-Pd(1)-C(2)	21.2(9)
C(4)-C(15)-C(20)-C(19)	-176.4(6)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(2)	-152.1(7)
O(1)-C(4)-C(21)-C(22)	103.2(4)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(2)	-86(3)
C(5)-C(4)-C(21)-C(22)	-20.6(6)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(1)	152.2(8)
C(15)-C(4)-C(21)-C(22)	-143.3(4)	C(2)-C(1)-Pd(1)-C(3)	-28.1(9)
O(1)-C(4)-C(21)-C(26)	-81.5(4)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(2)	-157.4(8)
C(5)-C(4)-C(21)-C(26)	154.6(4)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(1)	31(4)
C(15)-C(4)-C(21)-C(26)	32.0(5)	C(2)-C(3)-Pd(1)-C(1)	28.7(9)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.0	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(2)	35.5(12)
C(4)-C(21)-C(22)-C(23)	175.1(3)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(2)	169.1(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.0	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(1)	-175.2(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.0	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(1)	-41.5(12)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.0	C(3)-C(2)-Pd(1)-C(1)	-133.7(14)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.0	C(1)-C(2)-Pd(1)-C(3)	133.7(14)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.0		

8.9 PB6PPyMA 118

Summenformel	$C_{33}H_{26}N_2O_2$
Molgewicht	482.56 g/mol
Kristallgröße	0.48 x 0.12 x 0.15 mm ³ , farbloses Prisma
Raumgruppe	P21/c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 10.529(1) \text{ \AA}$ $b = 25.390(2) \text{ \AA}$ $c = 10.809(1) \text{ \AA}$ $V = 2577.8(4) \text{ \AA}^3$
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.243 g cm ⁻³
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 116.86(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 4 \text{ F}(000) = 1016$

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK\alpha
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega scans
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	16920
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0767
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.1202
_diffn_reflns_limit_h_min	-13
_diffn_reflns_limit_h_max	12
_diffn_reflns_limit_k_min	-31
_diffn_reflns_limit_k_max	31
_diffn_reflns_limit_l_min	-13
_diffn_reflns_limit_l_max	12
_diffn_reflns_theta_min	4.11
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	5249
_reflns_number_gt	1866
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.0414P)^2+0.0000P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	mixed
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	5249
_refine_ls_number_parameters	403
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.2126
_refine_ls_R_factor_gt	0.0575
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1396
_refine_ls_wR_factor_gt	0.0962

_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.933
_refine_ls_restrained_S_all	0.933
_refine_ls_shift/su_max	0.001
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

8.9.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.2174(3)	0.36135(12)	0.2099(3)	0.0542(9)
C(2)	0.0961(3)	0.39839(11)	0.1209(4)	0.0495(8)
C(3)	0.0063(4)	0.42078(13)	0.1681(4)	0.0571(9)
H(3)	0.026(3)	0.4164(11)	0.261(3)	0.069
C(4)	-0.1084(4)	0.44933(13)	0.0760(4)	0.0597(10)
H(4)	-0.171(3)	0.4654(11)	0.109(3)	0.072
C(5)	-0.1346(3)	0.45377(12)	-0.0591(4)	0.0573(9)
H(5)	-0.213(3)	0.4751(10)	-0.126(3)	0.069
C(6)	-0.0418(3)	0.42976(11)	-0.1007(3)	0.0485(8)
C(7)	-0.0625(4)	0.43177(11)	-0.2456(4)	0.0557(8)
C(8)	0.0512(4)	0.42947(13)	-0.2758(4)	0.0709(10)
H(8)	0.150(3)	0.4275(12)	-0.198(3)	0.085
C(9)	0.0299(6)	0.43084(16)	-0.4123(6)	0.0913(13)
H(9)	0.114(4)	0.4309(14)	-0.425(4)	0.110
C(10)	-0.1033(8)	0.43326(17)	-0.5185(6)	0.1019(15)
H(10)	-0.129(4)	0.4341(13)	-0.626(4)	0.122
C(11)	-0.2188(6)	0.43431(17)	-0.4908(5)	0.1012(15)
H(11)	-0.303(4)	0.4353(15)	-0.566(4)	0.121
C(12)	-0.1977(4)	0.43415(15)	-0.3555(4)	0.0774(11)
H(12)	-0.280(3)	0.4352(12)	-0.335(3)	0.093
C(13)	0.1500(3)	0.30639(13)	0.1928(3)	0.0542(8)
C(14)	0.1858(4)	0.26382(15)	0.1340(4)	0.0703(10)
H(14)	0.256(3)	0.2715(12)	0.097(3)	0.084
C(15)	0.1186(4)	0.21639(15)	0.1273(4)	0.0769(11)
H(15)	0.144(3)	0.1873(12)	0.085(3)	0.092
C(16)	0.0203(4)	0.21279(14)	0.1761(4)	0.0688(10)
H(16)	-0.029(3)	0.1797(11)	0.174(3)	0.083
C(17)	-0.0108(3)	0.25702(13)	0.2331(3)	0.0549(9)
C(18)	-0.1177(3)	0.25603(13)	0.2861(3)	0.0562(9)
C(19)	-0.1419(4)	0.21029(14)	0.3432(4)	0.0643(10)
H(19)	-0.081(3)	0.1802(11)	0.346(3)	0.077
C(20)	-0.2380(4)	0.20981(18)	0.3975(4)	0.0770(12)
H(20)	-0.249(3)	0.1768(12)	0.445(3)	0.092
C(21)	-0.3119(4)	0.2541(2)	0.3941(4)	0.0825(12)
H(21)	-0.379(4)	0.2540(12)	0.434(3)	0.099
C(22)	-0.2915(4)	0.29947(18)	0.3368(4)	0.0807(12)
H(22)	-0.347(3)	0.3310(13)	0.333(3)	0.097
C(23)	-0.1942(4)	0.30073(15)	0.2840(4)	0.0683(10)
H(23)	-0.172(3)	0.3346(12)	0.244(3)	0.082
C(24)	0.3010(3)	0.37467(15)	0.3631(4)	0.0589(9)
C(25)	0.3742(4)	0.33430(17)	0.4531(5)	0.0864(13)
H(25)	0.366(4)	0.3004(13)	0.412(4)	0.104
C(26)	0.4557(5)	0.3437(3)	0.5926(6)	0.1191(18)
H(26)	0.512(4)	0.3112(16)	0.653(4)	0.143
C(27)	0.4673(6)	0.3937(3)	0.6436(6)	0.119(2)
H(27)	0.531(5)	0.4006(17)	0.736(5)	0.142
C(28)	0.3967(5)	0.4338(2)	0.5563(6)	0.1027(16)
H(28)	0.412(4)	0.4673(15)	0.584(4)	0.123
C(29)	0.3150(4)	0.42448(17)	0.4169(4)	0.0762(11)
H(29)	0.262(3)	0.4544(12)	0.344(3)	0.091
C(30)	0.3767(3)	0.39859(18)	0.1288(4)	0.0656(10)
C(31)	0.4530(4)	0.38618(18)	0.0454(4)	0.0761(11)

C(32)	0.5436(6)	0.4222(2)	0.0453(6)	0.130(2)
H(32)A	0.586(5)	0.4132(18)	-0.003(5)	0.156
H(32)B	0.547(5)	0.4557(17)	0.091(5)	0.156
C(33)	0.4227(4)	0.33632(18)	-0.0268(4)	0.1140(15)
H(33)A	0.4451	0.3081	0.0389	0.137
H(33)B	0.4792	0.3330	-0.0756	0.137
H(33)C	0.3235	0.3347	-0.0918	0.137
N(1)	0.0722(3)	0.40270(9)	-0.0111(3)	0.0510(7)
N(2)	0.0535(3)	0.30340(9)	0.2413(3)	0.0543(7)
O(1)	0.3150(2)	0.35577(8)	0.1499(2)	0.0640(6)
O(2)	0.3727(2)	0.44191(10)	0.1735(3)	0.0824(8)

8.9.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.449(3)	C(17)-C(18)	1.476(4)
C(1)-C(24)	1.522(4)	C(18)-C(23)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.527(4)	C(18)-C(19)	1.392(4)
C(1)-C(13)	1.538(4)	C(19)-C(20)	1.380(5)
C(2)-N(1)	1.336(3)	C(19)-H(19)	0.99(3)
C(2)-C(3)	1.383(4)	C(20)-C(21)	1.357(5)
C(3)-C(4)	1.374(4)	C(20)-H(20)	1.01(3)
C(3)-H(3)	0.94(3)	C(21)-C(22)	1.371(5)
C(4)-C(5)	1.363(4)	C(21)-H(21)	0.98(3)
C(4)-H(4)	0.97(3)	C(22)-C(23)	1.380(5)
C(5)-C(6)	1.388(4)	C(22)-H(22)	0.98(3)
C(5)-H(5)	0.98(3)	C(23)-H(23)	1.03(3)
C(6)-N(1)	1.342(3)	C(24)-C(29)	1.372(4)
C(6)-C(7)	1.481(4)	C(24)-C(25)	1.383(4)
C(7)-C(8)	1.377(4)	C(25)-C(26)	1.378(6)
C(7)-C(12)	1.383(4)	C(25)-H(25)	0.96(3)
C(8)-C(9)	1.389(5)	C(26)-C(27)	1.366(7)
C(8)-H(8)	1.00(3)	C(26)-H(26)	1.05(4)
C(9)-C(10)	1.355(6)	C(27)-C(28)	1.360(7)
C(9)-H(9)	0.95(3)	C(27)-H(27)	0.93(4)
C(10)-C(11)	1.377(6)	C(28)-C(29)	1.376(5)
C(10)-H(10)	1.07(4)	C(28)-H(28)	0.89(4)
C(11)-C(12)	1.377(6)	C(29)-H(29)	1.06(3)
C(11)-H(11)	0.89(4)	C(30)-O(2)	1.209(4)
C(12)-H(12)	0.99(3)	C(30)-O(1)	1.337(4)
C(13)-N(2)	1.340(4)	C(30)-C(31)	1.487(5)
C(13)-C(14)	1.390(4)	C(31)-C(32)	1.323(6)
C(14)-C(15)	1.382(5)	C(31)-C(33)	1.446(5)
C(14)-H(14)	1.01(3)	C(32)-H(32)A	0.86(4)
C(15)-C(16)	1.360(5)	C(32)-H(32)B	0.97(4)
C(15)-H(15)	0.97(3)	C(33)-H(33)A	0.9600
C(16)-C(17)	1.389(4)	C(33)-H(33)B	0.9600
C(16)-H(16)	0.98(3)	C(33)-H(33)C	0.9600
C(17)-N(2)	1.341(3)		

8.9.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(24)	109.3(2)	C(4)-C(3)-H(3)	122.3(18)
O(1)-C(1)-C(2)	109.8(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.5(18)
C(24)-C(1)-C(2)	117.2(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(3)
O(1)-C(1)-C(13)	103.8(3)	C(5)-C(4)-H(4)	121.1(17)
C(24)-C(1)-C(13)	109.9(3)	C(3)-C(4)-H(4)	118.5(17)
C(2)-C(1)-C(13)	105.9(2)	C(4)-C(5)-C(6)	118.6(3)
N(1)-C(2)-C(3)	122.0(3)	C(4)-C(5)-H(5)	121.8(17)
N(1)-C(2)-C(1)	115.0(3)	C(6)-C(5)-H(5)	119.5(17)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(3)	N(1)-C(6)-C(5)	121.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2(3)	N(1)-C(6)-C(7)	115.9(3)

C(5)-C(6)-C(7)	122.6(3)	C(20)-C(21)-H(21)	120(2)
C(8)-C(7)-C(12)	117.8(4)	C(22)-C(21)-H(21)	119(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.2(4)
C(12)-C(7)-C(6)	120.8(3)	C(21)-C(22)-H(22)	120(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(4)	C(23)-C(22)-H(22)	120(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119.3(19)	C(22)-C(23)-C(18)	120.6(4)
C(9)-C(8)-H(8)	120.0(19)	C(22)-C(23)-H(23)	122.6(17)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(5)	C(18)-C(23)-H(23)	116.8(17)
C(10)-C(9)-H(9)	123(2)	C(29)-C(24)-C(25)	117.8(4)
C(8)-C(9)-H(9)	116(2)	C(29)-C(24)-C(1)	124.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.6(5)	C(25)-C(24)-C(1)	117.7(3)
C(9)-C(10)-H(10)	126(2)	C(26)-C(25)-C(24)	121.0(5)
C(11)-C(10)-H(10)	115(2)	C(26)-C(25)-H(25)	123(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(4)	C(24)-C(25)-H(25)	116(2)
C(10)-C(11)-H(11)	114(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.0(5)
C(12)-C(11)-H(11)	126(3)	C(27)-C(26)-H(26)	124(2)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(4)	C(25)-C(26)-H(26)	116(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.9(19)	C(28)-C(27)-C(26)	119.7(5)
C(7)-C(12)-H(12)	118.6(19)	C(28)-C(27)-H(27)	120(3)
N(2)-C(13)-C(14)	123.1(3)	C(26)-C(27)-H(27)	120(3)
N(2)-C(13)-C(1)	113.2(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.4(5)
C(14)-C(13)-C(1)	123.7(3)	C(27)-C(28)-H(28)	122(3)
C(15)-C(14)-C(13)	117.6(4)	C(29)-C(28)-H(28)	117(3)
C(15)-C(14)-H(14)	126.8(18)	C(24)-C(29)-C(28)	121.1(4)
C(13)-C(14)-H(14)	115.6(18)	C(24)-C(29)-H(29)	115.3(17)
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(4)	C(28)-C(29)-H(29)	123.5(17)
C(16)-C(15)-H(15)	123.6(19)	O(2)-C(30)-O(1)	124.4(3)
C(14)-C(15)-H(15)	116.4(19)	O(2)-C(30)-C(31)	124.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(4)	O(1)-C(30)-C(31)	111.5(4)
C(15)-C(16)-H(16)	122.7(18)	C(32)-C(31)-C(33)	126.1(4)
C(17)-C(16)-H(16)	117.9(18)	C(32)-C(31)-C(30)	116.2(4)
N(2)-C(17)-C(16)	121.7(3)	C(33)-C(31)-C(30)	117.7(4)
N(2)-C(17)-C(18)	116.1(3)	C(31)-C(32)-H(32)A	113(3)
C(16)-C(17)-C(18)	122.1(3)	C(31)-C(32)-H(32)B	118(3)
C(23)-C(18)-C(19)	117.9(3)	H(32)A-C(32)-H(32)B	129(4)
C(23)-C(18)-C(17)	121.3(3)	C(31)-C(33)-H(33)A	109.5
C(19)-C(18)-C(17)	120.7(3)	C(31)-C(33)-H(33)B	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	120.8(4)	H(33)A-C(33)-H(33)B	109.5
C(20)-C(19)-H(19)	124.4(18)	C(31)-C(33)-H(33)C	109.5
C(18)-C(19)-H(19)	114.7(17)	H(33)A-C(33)-H(33)C	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	120.2(4)	H(33)B-C(33)-H(33)C	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	120.4(18)	C(2)-N(1)-C(6)	119.2(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.4(18)	C(13)-N(2)-C(17)	118.3(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.2(4)	C(30)-O(1)-C(1)	119.6(3)

8.9.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.054(2)	0.053(2)	0.069(2)	0.0040(18)	0.039(2)	0.0056(17)
C(2)	0.0463(19)	0.0405(19)	0.065(2)	0.0037(18)	0.0279(18)	-0.0008(15)
C(3)	0.056(2)	0.057(2)	0.067(2)	0.001(2)	0.035(2)	0.0051(19)
C(4)	0.055(2)	0.050(2)	0.087(3)	-0.003(2)	0.044(2)	-0.0002(18)
C(5)	0.049(2)	0.047(2)	0.079(3)	0.0023(19)	0.032(2)	0.0024(16)
C(6)	0.051(2)	0.0353(18)	0.061(2)	0.0011(17)	0.0268(18)	-0.0057(16)
C(7)	0.060(2)	0.043(2)	0.066(2)	0.0025(18)	0.030(2)	0.0007(18)
C(8)	0.085(3)	0.059(2)	0.080(3)	0.005(2)	0.047(2)	0.001(2)
C(9)	0.121(5)	0.076(3)	0.102(4)	0.002(3)	0.072(4)	-0.001(3)
C(10)	0.141(5)	0.092(3)	0.081(4)	0.013(3)	0.057(4)	0.010(3)
C(11)	0.106(4)	0.098(3)	0.074(4)	-0.002(3)	0.019(3)	0.001(3)
C(12)	0.084(3)	0.077(3)	0.066(3)	0.002(2)	0.030(3)	0.001(2)
C(13)	0.058(2)	0.051(2)	0.053(2)	0.0127(17)	0.0238(18)	0.0127(17)

C(14)	0.076(3)	0.058(3)	0.084(3)	0.006(2)	0.043(2)	0.012(2)
C(15)	0.094(3)	0.052(3)	0.092(3)	0.002(2)	0.049(3)	0.015(2)
C(16)	0.077(3)	0.049(2)	0.078(3)	0.009(2)	0.032(2)	0.004(2)
C(17)	0.057(2)	0.042(2)	0.058(2)	0.0110(18)	0.0182(18)	0.0066(18)
C(18)	0.051(2)	0.052(2)	0.059(2)	0.0056(18)	0.0199(18)	-0.0047(18)
C(19)	0.065(3)	0.051(2)	0.071(3)	0.008(2)	0.026(2)	-0.0038(19)
C(20)	0.079(3)	0.070(3)	0.080(3)	0.004(2)	0.035(2)	-0.021(2)
C(21)	0.073(3)	0.091(3)	0.091(3)	-0.007(3)	0.044(2)	-0.017(3)
C(22)	0.068(3)	0.084(3)	0.094(3)	0.007(3)	0.039(2)	0.005(2)
C(23)	0.070(2)	0.055(2)	0.089(3)	0.010(2)	0.043(2)	0.006(2)
C(24)	0.054(2)	0.066(2)	0.065(3)	-0.001(2)	0.0334(19)	-0.0037(19)
C(25)	0.072(3)	0.095(3)	0.073(3)	0.015(3)	0.016(2)	-0.003(3)
C(26)	0.097(4)	0.133(5)	0.097(5)	0.034(4)	0.016(3)	-0.025(4)
C(27)	0.087(4)	0.186(6)	0.069(4)	-0.001(5)	0.024(3)	-0.040(4)
C(28)	0.081(3)	0.137(5)	0.086(4)	-0.023(4)	0.034(3)	-0.016(4)
C(29)	0.071(3)	0.090(3)	0.063(3)	-0.010(2)	0.026(2)	-0.005(2)
C(30)	0.050(2)	0.077(3)	0.072(3)	0.012(2)	0.029(2)	0.008(2)
C(31)	0.064(2)	0.098(3)	0.080(3)	0.004(2)	0.046(2)	0.005(2)
C(32)	0.123(4)	0.151(5)	0.166(5)	-0.029(4)	0.110(4)	-0.043(4)
C(33)	0.118(3)	0.136(4)	0.120(4)	-0.024(3)	0.082(3)	0.002(3)
N(1)	0.0559(17)	0.0403(15)	0.0612(18)	0.0033(14)	0.0303(15)	0.0001(13)
N(2)	0.0585(17)	0.0464(17)	0.0625(18)	0.0048(14)	0.0313(15)	0.0001(14)
O(1)	0.0611(14)	0.0654(16)	0.0786(17)	0.0097(12)	0.0432(13)	0.0120(12)
O(2)	0.0791(17)	0.0800(18)	0.103(2)	-0.0033(16)	0.0543(15)	-0.0083(15)

8.9.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	23.1(3)	C(15)-C(16)-C(17)-N(2)	0.1(5)
C(24)-C(1)-C(2)-N(1)	148.5(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	179.1(3)
C(13)-C(1)-C(2)-N(1)	-88.4(3)	N(2)-C(17)-C(18)-C(23)	28.5(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-164.5(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(23)	-150.5(3)
C(24)-C(1)-C(2)-C(3)	-39.0(4)	N(2)-C(17)-C(18)-C(19)	-149.8(3)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	84.0(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	31.2(4)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.7(4)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.6(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	177.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.1(5)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-0.2(4)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	1.1(6)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-29.5(4)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-0.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	151.1(3)	C(17)-C(18)-C(23)-C(22)	-178.5(3)
N(1)-C(6)-C(7)-C(12)	148.2(3)	O(1)-C(1)-C(24)-C(29)	99.7(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-31.2(4)	C(2)-C(1)-C(24)-C(29)	-26.0(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	1.6(5)	C(13)-C(1)-C(24)-C(29)	-146.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	179.3(3)	O(1)-C(1)-C(24)-C(25)	-76.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(6)	C(2)-C(1)-C(24)-C(25)	157.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(7)	C(13)-C(1)-C(24)-C(25)	36.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.5(7)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	1.5(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.5(7)	C(1)-C(24)-C(25)-C(26)	178.0(4)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.1(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.2(7)
C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.9(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.8(8)
O(1)-C(1)-C(13)-N(2)	-179.2(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.7(8)
C(24)-C(1)-C(13)-N(2)	63.9(3)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	-1.4(5)
C(2)-C(1)-C(13)-N(2)	-63.6(3)	C(1)-C(24)-C(29)-C(28)	-177.6(3)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	1.2(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	1.0(7)
C(24)-C(1)-C(13)-C(14)	-115.7(3)	O(2)-C(30)-C(31)-C(32)	14.0(6)
C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	116.8(3)	O(1)-C(30)-C(31)-C(32)	-165.1(4)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.6(5)	O(2)-C(30)-C(31)-C(33)	-166.4(4)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	178.9(3)	O(1)-C(30)-C(31)-C(33)	14.6(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.7(5)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	0.3(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.4(5)	C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	172.8(2)

C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	0.7(4)	O(2)-C(30)-O(1)-C(1)	10.6(5)
C(7)-C(6)-N(1)-C(2)	-178.7(2)	C(31)-C(30)-O(1)-C(1)	-170.3(3)
C(14)-C(13)-N(2)-C(17)	0.4(4)	C(24)-C(1)-O(1)-C(30)	-72.6(3)
C(1)-C(13)-N(2)-C(17)	-179.2(2)	C(2)-C(1)-O(1)-C(30)	57.2(3)
C(16)-C(17)-N(2)-C(13)	-0.1(4)	C(13)-C(1)-O(1)-C(30)	170.1(2)
C(18)-C(17)-N(2)-C(13)	-179.1(3)		

8.10 [Pd(C₃H₅)PB6PPyMA]⁺PF₆⁻ 127

Summenformel	C ₃₆ H ₃₁ F ₆ N ₂ O ₂ PPd
Molgewicht	775.00 g/mol
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.08 mm ³ , braun-grün, laminar
Raumgruppe	P-1 (triklin)
Gitterkonstanten	a = 10.331(1) Å α = 72.93(1)° b = 11.984(2) Å β = 72.93(1)° c = 14.260(2) Å γ = 80.08(1)° V = 1635.5(4) Å ³ z = 2 F(000) = 784
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.574 g cm ⁻³

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK _α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans
_diffn_standards_number	0
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	11194
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.1088
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.1200
_diffn_reflns_limit_h_min	-12
_diffn_reflns_limit_h_max	12
_diffn_reflns_limit_k_min	-14
_diffn_reflns_limit_k_max	14
_diffn_reflns_limit_l_min	-17
_diffn_reflns_limit_l_max	10
_diffn_reflns_theta_min	4.08
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	6453
_reflns_number_gt	4143
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F² against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F², conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F². The threshold expression of F² > 2sigma(F²) is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F² are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[s ² (Fo ²)+(0.1393P) ² +0.0000P] where P=(Fo ² +2Fc ²)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none

_refine_ls_number_reflns	6453
_refine_ls_number_parameters	436
_refine_ls_number_restraints	5
_refine_ls_R_factor_all	0.1201
_refine_ls_R_factor_gt	0.0893
_refine_ls_wR_factor_ref	0.2411
_refine_ls_wR_factor_gt	0.2175
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.000
_refine_ls_restrained_S_all	0.999
_refine_ls_shift/su_max	0.009
_refine_ls_shift/su_mean	0.001

8.10.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_i$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
Pd(1)	0.07042(5)	0.32926(4)	0.29385(4)	0.0509(2)
O(1)	0.2125(4)	0.6790(4)	0.1253(3)	0.0531(11)
O(2)	0.1114(6)	0.7000(4)	-0.0044(4)	0.0691(14)
N(1)	0.1778(5)	0.4343(4)	0.3422(4)	0.0433(12)
N(2)	-0.0531(5)	0.4906(4)	0.2458(4)	0.0411(11)
C(1)	0.1778(10)	0.1607(7)	0.3365(7)	0.074(2)
H(1)A	0.2744	0.1569	0.3217	0.089
H(1)B	0.1439	0.1107	0.4013	0.089
C(2)A	0.122(2)	0.1641(18)	0.267(2)	0.192(9)
H(2)A	0.1863	0.1675	0.2044	0.230
C(2)B	0.122(2)	0.1641(18)	0.267(2)	0.192(9)
H(2)B	0.1863	0.1675	0.2044	0.230
C(3)	-0.0053(8)	0.2055(6)	0.2481(6)	0.0649(19)
H(3)A	-0.0774	0.1655	0.2943	0.078
H(3)B	-0.0164	0.2268	0.1790	0.078
C(4)	0.1639(6)	0.5670(5)	0.1791(5)	0.0444(14)
C(5)	0.2219(6)	0.5313(6)	0.2757(5)	0.0475(15)
C(6)	0.3111(7)	0.5936(7)	0.2921(5)	0.0565(17)
H(6)	0.3381	0.6616	0.2453	0.068
C(7)	0.3592(7)	0.5512(8)	0.3812(5)	0.066(2)
H(7)	0.4216	0.5896	0.3940	0.079
C(8)	0.3149(7)	0.4529(7)	0.4501(5)	0.0613(18)
H(8)	0.3477	0.4238	0.5094	0.074
C(9)	0.2210(6)	0.3971(6)	0.4308(5)	0.0498(15)
C(10)	0.1576(7)	0.2978(6)	0.5082(5)	0.0545(16)
C(11)	0.2375(9)	0.2013(7)	0.5559(6)	0.071(2)
H(11)	0.3301	0.1984	0.5414	0.085
C(12)	0.1752(14)	0.1088(7)	0.6262(7)	0.092(3)
H(12)	0.2270	0.0422	0.6568	0.111
C(13)	0.0419(15)	0.1153(9)	0.6499(7)	0.099(3)
H(13)	0.0023	0.0539	0.6982	0.119
C(14)	-0.0384(9)	0.2119(9)	0.6034(7)	0.079(2)
H(14)	-0.1309	0.2148	0.6200	0.095
C(15)	0.0205(8)	0.3046(7)	0.5320(6)	0.0639(19)
H(15)	-0.0320	0.3702	0.5008	0.077
C(16)	0.0107(6)	0.5885(5)	0.2076(5)	0.0433(14)
C(17)	-0.0575(7)	0.6966(6)	0.2007(5)	0.0553(17)
H(17)	-0.0116	0.7624	0.1803	0.066
C(18)	-0.1939(8)	0.7093(6)	0.2237(5)	0.0608(19)
H(18)	-0.2409	0.7838	0.2182	0.073
C(19)	-0.2611(7)	0.6121(6)	0.2549(5)	0.0568(17)
H(19)	-0.3540	0.6198	0.2679	0.068
C(20)	-0.1878(6)	0.5012(6)	0.2668(5)	0.0462(14)
C(21)	-0.2607(6)	0.3957(6)	0.3024(5)	0.0520(16)
C(22)	-0.3276(9)	0.3693(8)	0.2404(7)	0.081(2)

H(22)	-0.3281	0.4180	0.1763	0.098
C(23)	-0.3949(10)	0.2702(10)	0.2725(10)	0.100(3)
H(23)	-0.4379	0.2510	0.2295	0.120
C(24)	-0.3976(9)	0.2008(9)	0.3686(9)	0.091(3)
H(24)	-0.4435	0.1349	0.3908	0.109
C(25)	-0.3343(9)	0.2275(8)	0.4304(7)	0.085(3)
H(25)	-0.3367	0.1800	0.4953	0.102
C(26)	-0.2657(9)	0.3247(8)	0.3987(6)	0.079(2)
H(26)	-0.2225	0.3426	0.4423	0.095
C(27)	0.2195(6)	0.4787(6)	0.1180(5)	0.0500(15)
C(28)	0.3540(7)	0.4367(8)	0.1106(6)	0.068(2)
H(28)	0.4065	0.4591	0.1457	0.081
C(29)	0.4106(8)	0.3617(9)	0.0512(7)	0.080(3)
H(29)	0.5016	0.3362	0.0451	0.095
C(30)	0.3343(8)	0.3243(7)	0.0012(6)	0.072(2)
H(30)	0.3721	0.2712	-0.0362	0.087
C(31)	0.2012(8)	0.3667(8)	0.0073(6)	0.067(2)
H(31)	0.1499	0.3452	-0.0291	0.081
C(32)	0.1432(7)	0.4402(6)	0.0663(5)	0.0528(16)
H(32)	0.0521	0.4648	0.0720	0.063
C(33)	0.1797(7)	0.7386(7)	0.0338(5)	0.0553(17)
C(34)	0.2286(9)	0.8544(7)	-0.0080(6)	0.070(2)
C(35)	0.3137(14)	0.8869(11)	0.0326(9)	0.125(4)
H(35)A	0.3439	0.8362	0.0887	0.149
H(35)B	0.3436	0.9605	0.0052	0.149
C(36)	0.1814(13)	0.9300(11)	-0.1001(7)	0.115(4)
H(36)A	0.1188	0.8916	-0.1168	0.138
H(36)B	0.2562	0.9432	-0.1539	0.138
H(36)C	0.1388	1.0039	-0.0890	0.138
P(1)	0.5444(2)	0.0865(2)	0.7387(2)	0.0826(7)
F(1)A	0.4691(12)	0.1369(15)	0.8224(10)	0.231(6)
F(1)B	0.4691(12)	0.1369(15)	0.8224(10)	0.231(6)
F(2)	0.5114(14)	0.2069(9)	0.6728(11)	0.242(6)
F(3)A	0.399(4)	0.053(3)	0.757(3)	0.57(3)
F(3)B	0.399(4)	0.053(3)	0.757(3)	0.57(3)
F(4)	0.5246(17)	0.0331(11)	0.6633(12)	0.240(6)
F(5)	0.5734(15)	-0.0358(12)	0.8117(10)	0.264(7)
F(6)	0.6892(7)	0.0877(8)	0.7239(9)	0.178(4)

8.10.2 Bindungslängen (Å)

Pd(1)-C(2)B	2.086(14)	C(2)B-H(2)B	0.9800
Pd(1)-C(2)A	2.086(14)	C(3)-H(3)A	0.9700
Pd(1)-C(3)	2.105(7)	C(3)-H(3)B	0.9700
Pd(1)-C(1)	2.117(8)	C(4)-C(27)	1.523(9)
Pd(1)-N(2)	2.143(5)	C(4)-C(5)	1.539(8)
Pd(1)-N(1)	2.148(5)	C(4)-C(16)	1.542(8)
O(1)-C(33)	1.376(8)	C(5)-C(6)	1.377(9)
O(1)-C(4)	1.450(7)	C(6)-C(7)	1.388(9)
O(2)-C(33)	1.199(8)	C(6)-H(6)	0.9300
N(1)-C(5)	1.342(8)	C(7)-C(8)	1.368(11)
N(1)-C(9)	1.357(8)	C(7)-H(7)	0.9300
N(2)-C(20)	1.349(7)	C(8)-C(9)	1.382(9)
N(2)-C(16)	1.357(8)	C(8)-H(8)	0.9300
C(1)-C(2)B	1.246(18)	C(9)-C(10)	1.498(9)
C(1)-C(2)A	1.246(18)	C(10)-C(15)	1.375(10)
C(1)-H(1)A	0.9700	C(10)-C(11)	1.392(10)
C(1)-H(1)B	0.9700	C(11)-C(12)	1.399(13)
C(2)A-C(3)	1.374(18)	C(11)-H(11)	0.9300
C(2)A-H(2)A	0.9800	C(12)-C(13)	1.339(15)
C(2)B-C(3)	1.374(18)	C(12)-H(12)	0.9300

C(13)-C(14)	1.388(14)	C(27)-C(32)	1.399(9)
C(13)-H(13)	0.9300	C(28)-C(29)	1.384(11)
C(14)-C(15)	1.392(11)	C(28)-H(28)	0.9300
C(14)-H(14)	0.9300	C(29)-C(30)	1.373(11)
C(15)-H(15)	0.9300	C(29)-H(29)	0.9300
C(16)-C(17)	1.351(9)	C(30)-C(31)	1.374(10)
C(17)-C(18)	1.367(10)	C(30)-H(30)	0.9300
C(17)-H(17)	0.9300	C(31)-C(32)	1.369(10)
C(18)-C(19)	1.370(10)	C(31)-H(31)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300	C(32)-H(32)	0.9300
C(19)-C(20)	1.394(9)	C(33)-C(34)	1.470(10)
C(19)-H(19)	0.9300	C(34)-C(35)	1.316(12)
C(20)-C(21)	1.485(9)	C(34)-C(36)	1.488(12)
C(21)-C(22)	1.367(10)	C(35)-H(35)A	0.9300
C(21)-C(26)	1.382(11)	C(35)-H(35)B	0.9300
C(22)-C(23)	1.388(13)	C(36)-H(36)A	0.9600
C(22)-H(22)	0.9300	C(36)-H(36)B	0.9600
C(23)-C(24)	1.375(14)	C(36)-H(36)C	0.9600
C(23)-H(23)	0.9300	P(1)-F(6)	1.466(7)
C(24)-C(25)	1.341(13)	P(1)-F(4)	1.467(10)
C(24)-H(24)	0.9300	P(1)-F(1)A	1.500(10)
C(25)-C(26)	1.378(12)	P(1)-F(2)	1.502(12)
C(25)-H(25)	0.9300	P(1)-F(5)	1.554(12)
C(26)-H(26)	0.9300	P(1)-F(3)A	1.57(4)
C(27)-C(28)	1.386(9)	F(3)A-F(4)	1.69(3)

8.10.3 Bindungswinkel (deg)

C(2)B-Pd(1)-C(2)A	0.0(15)	C(3)-C(2)A-Pd(1)	71.6(7)
C(2)B-Pd(1)-C(3)	38.3(5)	C(1)-C(2)A-H(2)A	111.3
C(2)A-Pd(1)-C(3)	38.3(5)	C(3)-C(2)A-H(2)A	111.3
C(2)B-Pd(1)-C(1)	34.5(5)	Pd(1)-C(2)A-H(2)A	111.3
C(2)A-Pd(1)-C(1)	34.5(5)	C(1)-C(2)B-C(3)	132(2)
C(3)-Pd(1)-C(1)	69.2(3)	C(1)-C(2)B-Pd(1)	74.1(8)
C(2)B-Pd(1)-N(2)	139.9(5)	C(3)-C(2)B-Pd(1)	71.6(7)
C(2)A-Pd(1)-N(2)	139.9(5)	C(1)-C(2)B-H(2)B	111.3
C(3)-Pd(1)-N(2)	104.5(3)	C(3)-C(2)B-H(2)B	111.3
C(1)-Pd(1)-N(2)	173.7(3)	Pd(1)-C(2)B-H(2)B	111.3
C(2)B-Pd(1)-N(1)	131.9(5)	C(2)B-C(3)-Pd(1)	70.1(7)
C(2)A-Pd(1)-N(1)	131.9(5)	C(2)A-C(3)-Pd(1)	70.1(7)
C(3)-Pd(1)-N(1)	170.2(2)	C(2)B-C(3)-H(3)A	116.6
C(1)-Pd(1)-N(1)	101.5(3)	C(2)A-C(3)-H(3)A	116.6
N(2)-Pd(1)-N(1)	84.81(19)	Pd(1)-C(3)-H(3)A	116.6
C(33)-O(1)-C(4)	120.5(5)	C(2)B-C(3)-H(3)B	116.6
C(5)-N(1)-C(9)	118.5(5)	C(2)A-C(3)-H(3)B	116.6
C(5)-N(1)-Pd(1)	118.1(4)	Pd(1)-C(3)-H(3)B	116.6
C(9)-N(1)-Pd(1)	122.5(4)	H(3)A-C(3)-H(3)B	113.6
C(20)-N(2)-C(16)	119.6(5)	O(1)-C(4)-C(27)	109.1(5)
C(20)-N(2)-Pd(1)	123.5(4)	O(1)-C(4)-C(5)	104.0(5)
C(16)-N(2)-Pd(1)	115.9(4)	C(27)-C(4)-C(5)	110.4(5)
C(2)B-C(1)-Pd(1)	71.4(8)	O(1)-C(4)-C(16)	108.0(5)
C(2)A-C(1)-Pd(1)	71.4(8)	C(27)-C(4)-C(16)	116.8(5)
C(2)B-C(1)-H(1)A	116.5	C(5)-C(4)-C(16)	107.8(5)
C(2)A-C(1)-H(1)A	116.5	N(1)-C(5)-C(6)	123.2(6)
Pd(1)-C(1)-H(1)A	116.5	N(1)-C(5)-C(4)	114.0(5)
C(2)B-C(1)-H(1)B	116.5	C(6)-C(5)-C(4)	122.7(6)
C(2)A-C(1)-H(1)B	116.5	C(5)-C(6)-C(7)	117.5(7)
Pd(1)-C(1)-H(1)B	116.5	C(5)-C(6)-H(6)	121.2
H(1)A-C(1)-H(1)B	113.5	C(7)-C(6)-H(6)	121.2
C(1)-C(2)A-C(3)	132(2)	C(8)-C(7)-C(6)	120.1(7)
C(1)-C(2)A-Pd(1)	74.1(8)	C(8)-C(7)-H(7)	120.0

C(6)-C(7)-H(7)	120.0	C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(7)-C(8)-C(9)	119.5(6)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(8)
C(7)-C(8)-H(8)	120.3	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(9)-C(8)-H(8)	120.3	C(21)-C(26)-H(26)	119.8
N(1)-C(9)-C(8)	121.0(6)	C(28)-C(27)-C(32)	118.0(6)
N(1)-C(9)-C(10)	117.3(6)	C(28)-C(27)-C(4)	118.3(6)
C(8)-C(9)-C(10)	121.6(6)	C(32)-C(27)-C(4)	123.7(6)
C(15)-C(10)-C(11)	121.1(7)	C(29)-C(28)-C(27)	120.4(7)
C(15)-C(10)-C(9)	119.1(6)	C(29)-C(28)-H(28)	119.8
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(7)	C(27)-C(28)-H(28)	119.8
C(10)-C(11)-C(12)	118.4(9)	C(30)-C(29)-C(28)	120.9(7)
C(10)-C(11)-H(11)	120.8	C(30)-C(29)-H(29)	119.5
C(12)-C(11)-H(11)	120.8	C(28)-C(29)-H(29)	119.5
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(9)	C(29)-C(30)-C(31)	119.0(7)
C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(29)-C(30)-H(30)	120.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(31)-C(30)-H(30)	120.5
C(12)-C(13)-C(14)	121.1(9)	C(32)-C(31)-C(30)	120.9(7)
C(12)-C(13)-H(13)	119.4	C(32)-C(31)-H(31)	119.5
C(14)-C(13)-H(13)	119.4	C(30)-C(31)-H(31)	119.5
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(9)	C(31)-C(32)-C(27)	120.7(7)
C(13)-C(14)-H(14)	120.2	C(31)-C(32)-H(32)	119.6
C(15)-C(14)-H(14)	120.2	C(27)-C(32)-H(32)	119.6
C(10)-C(15)-C(14)	119.1(8)	O(2)-C(33)-O(1)	121.7(6)
C(10)-C(15)-H(15)	120.5	O(2)-C(33)-C(34)	124.3(7)
C(14)-C(15)-H(15)	120.5	O(1)-C(33)-C(34)	114.0(6)
C(17)-C(16)-N(2)	121.0(6)	C(35)-C(34)-C(33)	121.1(8)
C(17)-C(16)-C(4)	123.2(6)	C(35)-C(34)-C(36)	122.2(9)
N(2)-C(16)-C(4)	115.7(5)	C(33)-C(34)-C(36)	116.6(8)
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(7)	C(34)-C(35)-H(35)A	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0	C(34)-C(35)-H(35)B	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.0	H(35)A-C(35)-H(35)B	120.0
C(17)-C(18)-C(19)	119.8(6)	C(34)-C(36)-H(36)A	109.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.1	C(34)-C(36)-H(36)B	109.5
C(19)-C(18)-H(18)	120.1	H(36)A-C(36)-H(36)B	109.5
C(18)-C(19)-C(20)	118.8(7)	C(34)-C(36)-H(36)C	109.5
C(18)-C(19)-H(19)	120.6	H(36)A-C(36)-H(36)C	109.5
C(20)-C(19)-H(19)	120.6	H(36)B-C(36)-H(36)C	109.5
N(2)-C(20)-C(19)	120.3(6)	F(6)-P(1)-F(4)	105.1(9)
N(2)-C(20)-C(21)	120.9(5)	F(6)-P(1)-F(1)A	113.0(7)
C(19)-C(20)-C(21)	118.8(6)	F(4)-P(1)-F(1)A	141.9(9)
C(22)-C(21)-C(26)	118.8(8)	F(6)-P(1)-F(2)	98.0(7)
C(22)-C(21)-C(20)	119.9(7)	F(4)-P(1)-F(2)	90.3(8)
C(26)-C(21)-C(20)	121.3(6)	F(1)A-P(1)-F(2)	85.1(8)
C(21)-C(22)-C(23)	120.4(9)	F(6)-P(1)-F(5)	83.6(7)
C(21)-C(22)-H(22)	119.8	F(4)-P(1)-F(5)	91.9(9)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8	F(1)A-P(1)-F(5)	91.9(8)
C(24)-C(23)-C(22)	119.4(9)	F(2)-P(1)-F(5)	176.9(7)
C(24)-C(23)-H(23)	120.3	F(6)-P(1)-F(3)A	166.4(14)
C(22)-C(23)-H(23)	120.3	F(4)-P(1)-F(3)A	67.5(17)
C(25)-C(24)-C(23)	120.4(9)	F(1)A-P(1)-F(3)A	75.1(15)
C(25)-C(24)-H(24)	119.8	F(2)-P(1)-F(3)A	93.5(16)
C(23)-C(24)-H(24)	119.8	F(5)-P(1)-F(3)A	85.3(15)
C(24)-C(25)-C(26)	120.5(9)	P(1)-F(3)A-F(4)	53.5(10)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7	P(1)-F(4)-F(3)A	59.0(18)

8.10.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd(1)	0.0481(4)	0.0460(3)	0.0593(4)	-0.0140(2)	-0.0144(2)	-0.0012(2)
O(1)	0.053(3)	0.054(3)	0.053(3)	-0.003(2)	-0.017(2)	-0.016(2)
O(2)	0.087(4)	0.061(3)	0.064(3)	-0.005(3)	-0.031(3)	-0.020(3)
N(1)	0.042(3)	0.046(3)	0.044(3)	-0.015(2)	-0.013(2)	0.001(2)
N(2)	0.036(3)	0.043(3)	0.044(3)	-0.013(2)	-0.008(2)	0.000(2)
C(1)	0.093(6)	0.054(5)	0.086(6)	-0.032(4)	-0.037(5)	0.015(4)
C(2)A	0.211(15)	0.047(6)	0.39(3)	-0.091(10)	-0.217(18)	0.048(8)
C(2)B	0.211(15)	0.047(6)	0.39(3)	-0.091(10)	-0.217(18)	0.048(8)
C(3)	0.077(5)	0.051(4)	0.077(5)	-0.022(4)	-0.021(4)	-0.014(4)
C(4)	0.040(3)	0.045(3)	0.046(3)	-0.005(3)	-0.011(3)	-0.008(3)
C(5)	0.036(3)	0.064(4)	0.046(4)	-0.018(3)	-0.008(3)	-0.008(3)
C(6)	0.050(4)	0.068(4)	0.053(4)	-0.012(3)	-0.009(3)	-0.018(3)
C(7)	0.048(4)	0.099(6)	0.057(4)	-0.021(4)	-0.010(3)	-0.024(4)
C(8)	0.058(4)	0.076(5)	0.055(4)	-0.010(4)	-0.029(3)	-0.011(4)
C(9)	0.040(3)	0.057(4)	0.051(4)	-0.014(3)	-0.011(3)	0.000(3)
C(10)	0.062(4)	0.053(4)	0.051(4)	-0.017(3)	-0.013(3)	-0.002(3)
C(11)	0.075(5)	0.074(5)	0.058(4)	-0.009(4)	-0.018(4)	0.000(4)
C(12)	0.149(10)	0.045(5)	0.078(6)	-0.002(4)	-0.038(7)	-0.002(5)
C(13)	0.159(11)	0.065(6)	0.071(6)	-0.003(5)	-0.016(7)	-0.037(7)
C(14)	0.072(5)	0.086(6)	0.081(6)	-0.024(5)	-0.001(4)	-0.027(5)
C(15)	0.066(5)	0.066(5)	0.063(5)	-0.016(4)	-0.015(4)	-0.011(4)
C(16)	0.042(3)	0.045(3)	0.047(3)	-0.015(3)	-0.017(3)	0.000(3)
C(17)	0.056(4)	0.055(4)	0.053(4)	-0.013(3)	-0.007(3)	-0.004(3)
C(18)	0.067(5)	0.046(4)	0.062(4)	-0.014(3)	-0.013(4)	0.012(3)
C(19)	0.048(4)	0.064(5)	0.057(4)	-0.021(4)	-0.007(3)	0.006(3)
C(20)	0.035(3)	0.058(4)	0.050(4)	-0.024(3)	-0.008(3)	-0.001(3)
C(21)	0.037(3)	0.060(4)	0.061(4)	-0.021(3)	-0.010(3)	-0.002(3)
C(22)	0.081(6)	0.080(6)	0.093(6)	-0.013(5)	-0.042(5)	-0.019(5)
C(23)	0.092(7)	0.092(7)	0.136(9)	-0.027(7)	-0.055(7)	-0.026(6)
C(24)	0.064(5)	0.084(6)	0.126(8)	-0.033(6)	0.009(5)	-0.033(5)
C(25)	0.084(6)	0.084(6)	0.078(6)	-0.014(5)	0.007(5)	-0.031(5)
C(26)	0.095(6)	0.076(6)	0.071(5)	-0.019(5)	-0.013(5)	-0.026(5)
C(27)	0.046(4)	0.064(4)	0.041(3)	-0.013(3)	-0.009(3)	-0.007(3)
C(28)	0.042(4)	0.083(6)	0.078(5)	-0.027(4)	-0.010(4)	0.000(4)
C(29)	0.042(4)	0.120(7)	0.083(6)	-0.051(6)	-0.002(4)	0.005(4)
C(30)	0.068(5)	0.086(6)	0.066(5)	-0.040(5)	-0.005(4)	0.007(4)
C(31)	0.059(5)	0.096(6)	0.058(4)	-0.037(4)	-0.012(4)	-0.008(4)
C(32)	0.051(4)	0.065(4)	0.042(4)	-0.008(3)	-0.015(3)	-0.007(3)
C(33)	0.048(4)	0.067(4)	0.048(4)	-0.010(3)	-0.008(3)	-0.011(3)
C(34)	0.078(5)	0.068(5)	0.063(5)	-0.005(4)	-0.016(4)	-0.021(4)
C(35)	0.169(12)	0.099(8)	0.112(8)	0.015(7)	-0.055(8)	-0.070(8)
C(36)	0.151(11)	0.112(9)	0.077(6)	0.004(6)	-0.043(7)	-0.025(8)
P(1)	0.0571(13)	0.0732(15)	0.115(2)	-0.0282(15)	-0.0059(13)	-0.0084(11)
F(1)A	0.168(10)	0.319(16)	0.247(12)	-0.177(13)	-0.068(9)	0.081(10)
F(1)B	0.168(10)	0.319(16)	0.247(12)	-0.177(13)	-0.068(9)	0.081(10)
F(2)	0.240(13)	0.124(8)	0.290(14)	-0.025(8)	0.038(11)	0.006(8)
F(3)A	0.52(5)	0.37(3)	0.65(6)	-0.11(4)	0.29(5)	-0.15(4)
F(3)B	0.52(5)	0.37(3)	0.65(6)	-0.11(4)	0.29(5)	-0.15(4)
F(4)	0.322(17)	0.188(11)	0.290(14)	-0.101(11)	-0.150(13)	-0.054(11)
F(5)	0.234(13)	0.209(12)	0.232(12)	0.030(9)	0.012(10)	0.059(10)
F(6)	0.069(4)	0.185(8)	0.299(11)	-0.110(8)	-0.005(5)	-0.021(5)

8.10.5 Torsionswinkel (deg)

C(2)B-Pd(1)-N(1)-C(5)	108.7(14)	C(33)-O(1)-C(4)-C(16)	-65.4(7)
C(2)A-Pd(1)-N(1)-C(5)	108.7(14)	C(9)-N(1)-C(5)-C(6)	1.4(9)
C(1)-Pd(1)-N(1)-C(5)	127.3(5)	Pd(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-168.2(5)
N(2)-Pd(1)-N(1)-C(5)	-53.2(4)	C(9)-N(1)-C(5)-C(4)	-178.6(5)
C(2)B-Pd(1)-N(1)-C(9)	-60.5(14)	Pd(1)-N(1)-C(5)-C(4)	11.8(7)
C(2)A-Pd(1)-N(1)-C(9)	-60.5(14)	O(1)-C(4)-C(5)-N(1)	173.6(5)
C(1)-Pd(1)-N(1)-C(9)	-41.9(5)	C(27)-C(4)-C(5)-N(1)	-69.6(6)
N(2)-Pd(1)-N(1)-C(9)	137.6(5)	C(16)-C(4)-C(5)-N(1)	59.1(7)
C(2)B-Pd(1)-N(2)-C(20)	69.4(16)	O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-6.5(8)
C(2)A-Pd(1)-N(2)-C(20)	69.4(16)	C(27)-C(4)-C(5)-C(6)	110.4(7)
C(3)-Pd(1)-N(2)-C(20)	51.5(5)	C(16)-C(4)-C(5)-C(6)	-121.0(7)
N(1)-Pd(1)-N(2)-C(20)	-131.7(5)	N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	1.6(10)
C(2)B-Pd(1)-N(2)-C(16)	-122.0(16)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.4(6)
C(2)A-Pd(1)-N(2)-C(16)	-122.0(16)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.9(11)
C(3)-Pd(1)-N(2)-C(16)	-139.9(5)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.7(11)
N(1)-Pd(1)-N(2)-C(16)	36.9(4)	C(5)-N(1)-C(9)-C(8)	-4.2(9)
C(2)A-Pd(1)-C(1)-C(2)B	0(3)	Pd(1)-N(1)-C(9)-C(8)	164.9(5)
C(3)-Pd(1)-C(1)-C(2)B	21.4(18)	C(5)-N(1)-C(9)-C(10)	172.7(5)
N(1)-Pd(1)-C(1)-C(2)B	-155.2(18)	Pd(1)-N(1)-C(9)-C(10)	-18.2(7)
C(2)B-Pd(1)-C(1)-C(2)A	0(3)	C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	3.9(11)
C(3)-Pd(1)-C(1)-C(2)A	21.4(18)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-172.8(7)
N(1)-Pd(1)-C(1)-C(2)A	-155.2(18)	N(1)-C(9)-C(10)-C(15)	-50.9(9)
C(2)B-C(1)-C(2)A-C(3)	-100(100)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	125.9(8)
Pd(1)-C(1)-C(2)A-C(3)	-45(2)	N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	130.0(7)
C(2)B-C(1)-C(2)A-Pd(1)	-55(100)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-53.1(9)
C(2)B-Pd(1)-C(2)A-C(1)	137(100)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	2.4(11)
C(3)-Pd(1)-C(2)A-C(1)	-147(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.5(7)
N(2)-Pd(1)-C(2)A-C(1)	-175.2(6)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.7(13)
N(1)-Pd(1)-C(2)A-C(1)	33(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.9(15)
C(2)B-Pd(1)-C(2)A-C(3)	-77(100)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.9(14)
C(1)-Pd(1)-C(2)A-C(3)	147(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-1.4(11)
N(2)-Pd(1)-C(2)A-C(3)	-29(2)	C(9)-C(10)-C(15)-C(14)	179.5(7)
N(1)-Pd(1)-C(2)A-C(3)	-180.0(5)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.6(12)
C(2)A-C(1)-C(2)B-C(3)	80(100)	C(20)-N(2)-C(16)-C(17)	7.6(9)
Pd(1)-C(1)-C(2)B-C(3)	-45(2)	Pd(1)-N(2)-C(16)-C(17)	-161.5(5)
C(2)A-C(1)-C(2)B-Pd(1)	125(100)	C(20)-N(2)-C(16)-C(4)	-175.7(5)
C(2)A-Pd(1)-C(2)B-C(1)	-43(100)	Pd(1)-N(2)-C(16)-C(4)	15.2(6)
C(3)-Pd(1)-C(2)B-C(1)	-147(3)	O(1)-C(4)-C(16)-C(17)	-12.6(8)
N(2)-Pd(1)-C(2)B-C(1)	-175.2(6)	C(27)-C(4)-C(16)-C(17)	-135.9(6)
N(1)-Pd(1)-C(2)B-C(1)	33(2)	C(5)-C(4)-C(16)-C(17)	99.2(7)
C(2)A-Pd(1)-C(2)B-C(3)	103(100)	O(1)-C(4)-C(16)-N(2)	170.9(5)
C(1)-Pd(1)-C(2)B-C(3)	147(3)	C(27)-C(4)-C(16)-N(2)	47.6(7)
N(2)-Pd(1)-C(2)B-C(3)	-29(2)	C(5)-C(4)-C(16)-N(2)	-77.3(6)
N(1)-Pd(1)-C(2)B-C(3)	-180.0(5)	N(2)-C(16)-C(17)-C(18)	-6.1(10)
C(1)-C(2)B-C(3)-C(2)A	-56(100)	C(4)-C(16)-C(17)-C(18)	177.5(6)
Pd(1)-C(2)B-C(3)-C(2)A	-102(100)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.8(10)
C(1)-C(2)B-C(3)-Pd(1)	46(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	2.9(11)
C(1)-C(2)A-C(3)-C(2)B	124(100)	C(16)-N(2)-C(20)-C(19)	-3.8(9)
Pd(1)-C(2)A-C(3)-C(2)B	78(100)	Pd(1)-N(2)-C(20)-C(19)	164.4(5)
C(1)-C(2)A-C(3)-Pd(1)	46(3)	C(16)-N(2)-C(20)-C(21)	176.0(6)
C(2)A-Pd(1)-C(3)-C(2)B	0(2)	Pd(1)-N(2)-C(20)-C(21)	-15.8(8)
C(1)-Pd(1)-C(3)-C(2)B	-19.5(16)	C(18)-C(19)-C(20)-N(2)	-1.4(10)
N(2)-Pd(1)-C(3)-C(2)B	161.4(16)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	178.9(6)
C(2)B-Pd(1)-C(3)-C(2)A	0(2)	N(2)-C(20)-C(21)-C(22)	-107.4(8)
C(1)-Pd(1)-C(3)-C(2)A	-19.5(16)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	72.4(9)
N(2)-Pd(1)-C(3)-C(2)A	161.4(16)	N(2)-C(20)-C(21)-C(26)	74.5(9)
C(33)-O(1)-C(4)-C(27)	62.5(7)	C(19)-C(20)-C(21)-C(26)	-105.8(8)
C(33)-O(1)-C(4)-C(5)	-179.8(5)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.5(13)

C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	179.3(8)	C(30)-C(31)-C(32)-C(27)	3.2(12)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	2.2(15)	C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	-2.4(11)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.9(16)	C(4)-C(27)-C(32)-C(31)	175.6(7)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.0(15)	C(4)-O(1)-C(33)-O(2)	-0.5(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.3(14)	C(4)-O(1)-C(33)-C(34)	175.9(6)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1.6(12)	O(2)-C(33)-C(34)-C(35)	-173.4(10)
C(20)-C(21)-C(26)-C(25)	179.7(7)	O(1)-C(33)-C(34)-C(35)	10.3(13)
O(1)-C(4)-C(27)-C(28)	72.0(8)	O(2)-C(33)-C(34)-C(36)	4.2(12)
C(5)-C(4)-C(27)-C(28)	-41.7(8)	O(1)-C(33)-C(34)-C(36)	-172.1(8)
C(16)-C(4)-C(27)-C(28)	-165.3(6)	F(6)-P(1)-F(3)A-F(4)	-59(8)
O(1)-C(4)-C(27)-C(32)	-106.0(7)	F(1)A-P(1)-F(3)A-F(4)	172.8(14)
C(5)-C(4)-C(27)-C(32)	140.4(6)	F(2)-P(1)-F(3)A-F(4)	88.9(10)
C(16)-C(4)-C(27)-C(32)	16.7(9)	F(5)-P(1)-F(3)A-F(4)	-94.0(10)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	1.8(12)	F(6)-P(1)-F(4)-F(3)A	168.0(16)
C(4)-C(27)-C(28)-C(29)	-176.3(7)	F(1)A-P(1)-F(4)-F(3)A	-11(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-2.1(14)	F(2)-P(1)-F(4)-F(3)A	-93.7(17)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	2.8(14)	F(5)-P(1)-F(4)-F(3)A	84.1(16)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-3.4(13)		

8.11 4BiPB2PyMeOH 150, Nadeln

Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O	
Molgewicht	338.43 g/mol	
Raumgruppe	P2 ₁ /n (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 6.1745(4) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 35.268(4) Å	$\beta = 99.809(5)^\circ$
	c = 8.1215(4) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
	V = 1742.7(2) Å ³	z = 4 F(000) = 712
Temperatur	293(2) K	
Dichte	1.290 g cm ⁻³	
_diffn_radiation_wavelength	1.54180	
_diffn_radiation_type	CuK α	
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'	
_diffn_radiation_monochromator	graphite	
_diffn_reflns_number	3516	
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0113	
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0251	
_diffn_reflns_limit_h_min	-7	
_diffn_reflns_limit_h_max	0	
_diffn_reflns_limit_k_min	-42	
_diffn_reflns_limit_k_max	1	
_diffn_reflns_limit_l_min	-9	
_diffn_reflns_limit_l_max	9	
_diffn_reflns_theta_min	2.51	
_diffn_reflns_theta_max	66.94	
_reflns_number_total	3111	
_reflns_number_gt	2334	
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)	

Refinement of F² against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F², conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F². The threshold expression of F² > 2sigma(F²) is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F² are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc

```

_refine_ls_weighting_details
      'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0692P)^2^+0.1923P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary      direct
_atom_sites_solution_secondary    difmap
_atom_sites_solution_hydrogens    geom
_refine_ls_hydrogen_treatment     mixed
_refine_ls_extinction_method       SHELXL
_refine_ls_extinction_coef         0.0046(6)
_refine_ls_extinction_expression   'Fc*^=kFc[1+0.001xFc^2^l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_number_reflns          3111
_refine_ls_number_parameters       290
_refine_ls_number_restraints       0
_refine_ls_R_factor_all            0.0641
_refine_ls_R_factor_gt             0.0408
_refine_ls_wR_factor_ref           0.1212
_refine_ls_wR_factor_gt            0.1096
_refine_ls_goodness_of_fit_ref     1.043
_refine_ls_restrained_S_all        1.043
_refine_ls_shift/su_max            0.001
_refine_ls_shift/su_mean           0.000

```

8.11.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.4646(3)	0.15569(4)	0.06950(19)	0.0432(4)
C(2)	0.2981(3)	0.18794(4)	0.0250(2)	0.0460(4)
C(3)	0.2572(4)	0.20257(6)	-0.1357(3)	0.0769(6)
H(3)	0.339(4)	0.1919(7)	-0.228(3)	0.092
C(4)	0.1094(5)	0.23184(6)	-0.1721(3)	0.0843(7)
H(4)	0.083(4)	0.2424(7)	-0.285(4)	0.101
C(5)	0.0103(4)	0.24633(6)	-0.0481(3)	0.0720(6)
H(5)	-0.085(4)	0.2670(7)	-0.064(3)	0.086
C(6)	0.0557(4)	0.22991(7)	0.1052(3)	0.0770(6)
H(6)	-0.016(4)	0.2393(6)	0.200(3)	0.092
C(7)	0.5255(3)	0.15129(4)	0.2591(2)	0.0459(4)
C(8)	0.3842(4)	0.13576(5)	0.3565(2)	0.0581(5)
H(8)	0.236(4)	0.1279(6)	0.300(3)	0.070
C(9)	0.4516(5)	0.13363(6)	0.5260(3)	0.0737(6)
H(9)	0.359(4)	0.1232(6)	0.601(3)	0.088
C(10)	0.6543(5)	0.14662(7)	0.5944(3)	0.0814(8)
H(10)	0.686(4)	0.1476(7)	0.716(4)	0.098
C(11)	0.7858(4)	0.16116(7)	0.4909(3)	0.0801(7)
H(11)	0.931(4)	0.1738(7)	0.529(3)	0.096
C(12)	0.3814(2)	0.11785(4)	-0.01011(18)	0.0397(3)
C(13)	0.5328(3)	0.08889(5)	-0.0157(2)	0.0484(4)
H(13)	0.683(3)	0.0930(5)	0.029(2)	0.058
C(14)	0.4688(3)	0.05439(5)	-0.0870(2)	0.0489(4)
H(14)	0.570(3)	0.0347(5)	-0.086(2)	0.059
C(15)	0.2508(3)	0.04712(4)	-0.15730(19)	0.0413(4)
C(16)	0.0990(3)	0.07590(5)	-0.1491(2)	0.0462(4)
H(16)	-0.053(3)	0.0717(5)	-0.198(2)	0.055
C(17)	0.1626(3)	0.11061(5)	-0.0763(2)	0.0456(4)
H(17)	0.051(3)	0.1299(5)	-0.074(2)	0.055
C(18)	0.1867(3)	0.00983(4)	-0.23532(19)	0.0442(4)
C(19)	0.3227(3)	-0.00904(5)	-0.3284(2)	0.0556(5)
H(19)	0.462(4)	0.0033(5)	-0.348(3)	0.067
C(20)	0.2634(4)	-0.04383(5)	-0.3996(3)	0.0659(6)
H(20)	0.360(4)	-0.0560(6)	-0.459(3)	0.079
C(21)	0.0694(4)	-0.06083(5)	-0.3792(3)	0.0640(5)

H(21)	0.027(4)	-0.0860(6)	-0.428(3)	0.077
C(22)	-0.0676(4)	-0.04272(5)	-0.2866(3)	0.0644(5)
H(22)	-0.207(4)	-0.0548(6)	-0.272(3)	0.077
C(23)	-0.0092(3)	-0.00773(5)	-0.2165(2)	0.0553(4)
H(23)	-0.104(3)	0.0042(6)	-0.150(3)	0.066
N(1)	0.1968(3)	0.20107(5)	0.1440(2)	0.0635(4)
N(2)	0.7239(3)	0.16385(5)	0.3228(2)	0.0618(4)
O(1)	0.6570(2)	0.16545(4)	0.00370(17)	0.0570(3)
H(1)O	0.745(4)	0.1735(6)	0.096(3)	0.068

8.11.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.4251(19)	C(12)-C(17)	1.389(2)
C(1)-C(7)	1.529(2)	C(12)-C(13)	1.390(2)
C(1)-C(2)	1.534(2)	C(13)-C(14)	1.376(2)
C(1)-C(12)	1.533(2)	C(13)-H(13)	0.95(2)
C(2)-N(1)	1.322(2)	C(14)-C(15)	1.393(2)
C(2)-C(3)	1.386(3)	C(14)-H(14)	0.933(19)
C(3)-C(4)	1.376(3)	C(15)-C(16)	1.391(2)
C(3)-H(3)	1.04(3)	C(15)-C(18)	1.484(2)
C(4)-C(5)	1.364(3)	C(16)-C(17)	1.387(2)
C(4)-H(4)	0.97(3)	C(16)-H(16)	0.966(19)
C(5)-C(6)	1.358(3)	C(17)-H(17)	0.970(18)
C(5)-H(5)	0.93(2)	C(18)-C(23)	1.390(2)
C(6)-N(1)	1.341(3)	C(18)-C(19)	1.391(2)
C(6)-H(6)	1.01(3)	C(19)-C(20)	1.379(3)
C(7)-N(2)	1.322(2)	C(19)-H(19)	1.00(2)
C(7)-C(8)	1.387(2)	C(20)-C(21)	1.375(3)
C(8)-C(9)	1.370(3)	C(20)-H(20)	0.93(2)
C(8)-H(8)	0.99(2)	C(21)-C(22)	1.380(3)
C(9)-C(10)	1.359(4)	C(21)-H(21)	0.99(2)
C(9)-H(9)	0.98(2)	C(22)-C(23)	1.381(2)
C(10)-C(11)	1.364(4)	C(22)-H(22)	0.98(2)
C(10)-H(10)	0.98(3)	C(23)-H(23)	0.96(2)
C(11)-N(2)	1.357(3)	O(1)-H(1)O	0.89(2)
C(11)-H(11)	1.00(3)		

8.11.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(7)	108.93(13)	N(2)-C(7)-C(1)	114.38(15)
O(1)-C(1)-C(2)	107.47(13)	C(8)-C(7)-C(1)	122.97(15)
C(7)-C(1)-C(2)	110.64(13)	C(9)-C(8)-C(7)	118.8(2)
O(1)-C(1)-C(12)	107.04(12)	C(9)-C(8)-H(8)	123.0(12)
C(7)-C(1)-C(12)	110.08(12)	C(7)-C(8)-H(8)	118.1(12)
C(2)-C(1)-C(12)	112.51(13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.5(2)
N(1)-C(2)-C(3)	121.66(18)	C(10)-C(9)-H(9)	117.9(15)
N(1)-C(2)-C(1)	117.97(15)	C(8)-C(9)-H(9)	122.5(15)
C(3)-C(2)-C(1)	120.37(16)	C(9)-C(10)-C(11)	118.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(2)	C(9)-C(10)-H(10)	115.9(16)
C(4)-C(3)-H(3)	120.2(14)	C(11)-C(10)-H(10)	125.1(16)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5(14)	N(2)-C(11)-C(10)	123.4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(2)	N(2)-C(11)-H(11)	111.3(15)
C(5)-C(4)-H(4)	121.8(15)	C(10)-C(11)-H(11)	124.9(15)
C(3)-C(4)-H(4)	119.1(15)	C(17)-C(12)-C(13)	117.85(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.0(2)	C(17)-C(12)-C(1)	123.84(14)
C(6)-C(5)-H(5)	119.1(15)	C(13)-C(12)-C(1)	118.30(14)
C(4)-C(5)-H(5)	122.9(15)	C(14)-C(13)-C(12)	121.11(15)
N(1)-C(6)-C(5)	124.3(2)	C(14)-C(13)-H(13)	119.2(11)
N(1)-C(6)-H(6)	115.1(14)	C(12)-C(13)-H(13)	119.6(11)
C(5)-C(6)-H(6)	120.7(14)	C(13)-C(14)-C(15)	121.52(15)
N(2)-C(7)-C(8)	122.65(17)	C(13)-C(14)-H(14)	120.7(12)

C(15)-C(14)-H(14)	117.7(12)	C(21)-C(20)-C(19)	120.78(19)
C(16)-C(15)-C(14)	117.26(14)	C(21)-C(20)-H(20)	120.5(14)
C(16)-C(15)-C(18)	122.30(14)	C(19)-C(20)-H(20)	118.7(14)
C(14)-C(15)-C(18)	120.43(14)	C(20)-C(21)-C(22)	119.44(18)
C(17)-C(16)-C(15)	121.36(15)	C(20)-C(21)-H(21)	121.2(13)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7(11)	C(22)-C(21)-H(21)	119.4(13)
C(15)-C(16)-H(16)	119.0(11)	C(21)-C(22)-C(23)	119.8(2)
C(16)-C(17)-C(12)	120.87(15)	C(21)-C(22)-H(22)	119.6(13)
C(16)-C(17)-H(17)	118.5(11)	C(23)-C(22)-H(22)	120.7(13)
C(12)-C(17)-H(17)	120.6(11)	C(22)-C(23)-C(18)	121.60(18)
C(23)-C(18)-C(19)	117.61(15)	C(22)-C(23)-H(23)	118.9(12)
C(23)-C(18)-C(15)	121.45(14)	C(18)-C(23)-H(23)	119.5(12)
C(19)-C(18)-C(15)	120.94(15)	C(2)-N(1)-C(6)	117.62(18)
C(20)-C(19)-C(18)	120.79(19)	C(7)-N(2)-C(11)	117.00(19)
C(20)-C(19)-H(19)	119.7(11)	C(1)-O(1)-H(1)O	101.1(14)
C(18)-C(19)-H(19)	119.5(11)		

8.11.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.0412(8)	0.0464(8)	0.0439(8)	-0.0030(6)	0.0128(7)	-0.0070(6)
C(2)	0.0506(9)	0.0374(8)	0.0499(9)	-0.0032(7)	0.0083(7)	-0.0103(7)
C(3)	0.1027(18)	0.0652(12)	0.0673(13)	0.0167(10)	0.0279(12)	0.0176(12)
C(4)	0.1058(19)	0.0645(13)	0.0830(15)	0.0266(12)	0.0173(14)	0.0146(13)
C(5)	0.0664(13)	0.0493(11)	0.0973(17)	0.0045(11)	0.0048(12)	0.0043(10)
C(6)	0.0730(14)	0.0771(14)	0.0817(15)	-0.0052(12)	0.0159(12)	0.0226(12)
C(7)	0.0500(9)	0.0413(8)	0.0456(9)	-0.0084(6)	0.0061(7)	0.0014(7)
C(8)	0.0715(13)	0.0568(10)	0.0480(10)	0.0002(8)	0.0156(9)	-0.0038(9)
C(9)	0.1035(18)	0.0725(13)	0.0472(11)	0.0014(9)	0.0187(11)	0.0127(12)
C(10)	0.106(2)	0.0891(16)	0.0451(11)	-0.0097(11)	0.0028(13)	0.0350(14)
C(11)	0.0690(14)	0.0938(16)	0.0680(14)	-0.0261(12)	-0.0157(12)	0.0171(12)
C(12)	0.0410(8)	0.0423(8)	0.0365(7)	-0.0025(6)	0.0086(6)	-0.0014(6)
C(13)	0.0354(8)	0.0540(9)	0.0543(9)	-0.0053(8)	0.0036(7)	0.0021(7)
C(14)	0.0407(9)	0.0489(9)	0.0562(9)	-0.0057(7)	0.0054(7)	0.0090(7)
C(15)	0.0409(8)	0.0423(8)	0.0412(8)	-0.0022(6)	0.0080(6)	0.0018(6)
C(16)	0.0365(8)	0.0450(9)	0.0556(9)	-0.0059(7)	0.0029(7)	0.0008(7)
C(17)	0.0378(8)	0.0441(9)	0.0544(9)	-0.0048(7)	0.0066(7)	0.0042(7)
C(18)	0.0473(9)	0.0416(8)	0.0422(8)	-0.0002(6)	0.0032(7)	0.0054(7)
C(19)	0.0643(12)	0.0492(9)	0.0564(10)	-0.0056(8)	0.0191(9)	0.0026(8)
C(20)	0.0845(15)	0.0530(11)	0.0628(12)	-0.0127(9)	0.0198(11)	0.0099(10)
C(21)	0.0772(14)	0.0438(9)	0.0662(12)	-0.0068(8)	-0.0014(10)	-0.0004(9)
C(22)	0.0603(12)	0.0510(10)	0.0792(13)	-0.0083(9)	0.0042(10)	-0.0066(9)
C(23)	0.0471(10)	0.0519(10)	0.0668(11)	-0.0076(8)	0.0091(8)	0.0010(8)
N(1)	0.0610(10)	0.0701(10)	0.0604(9)	-0.0010(8)	0.0133(7)	0.0149(8)
N(2)	0.0512(9)	0.0698(10)	0.0601(9)	-0.0164(8)	-0.0023(7)	0.0033(7)
O(1)	0.0495(7)	0.0682(8)	0.0567(7)	-0.0079(6)	0.0190(6)	-0.0170(6)

8.11.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-133.27(16)	C(2)-C(1)-C(7)-N(2)	-106.15(16)
C(7)-C(1)-C(2)-N(1)	-14.5(2)	C(12)-C(1)-C(7)-N(2)	128.87(14)
C(12)-C(1)-C(2)-N(1)	109.14(17)	O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	-168.81(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	46.7(2)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	73.26(19)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	165.49(17)	C(12)-C(1)-C(7)-C(8)	-51.7(2)
C(12)-C(1)-C(2)-C(3)	-70.9(2)	N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	0.6(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.8(3)	C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.77(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.1(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.4(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)-N(2)	0.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	2.0(4)	O(1)-C(1)-C(12)-C(17)	-134.18(15)
O(1)-C(1)-C(7)-N(2)	11.78(19)	C(7)-C(1)-C(12)-C(17)	107.57(17)

C(2)-C(1)-C(12)-C(17)	-16.3(2)	C(16)-C(15)-C(18)-C(19)	142.42(17)
O(1)-C(1)-C(12)-C(13)	46.30(18)	C(14)-C(15)-C(18)-C(19)	-38.3(2)
C(7)-C(1)-C(12)-C(13)	-71.95(18)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	0.3(3)
C(2)-C(1)-C(12)-C(13)	164.14(14)	C(15)-C(18)-C(19)-C(20)	179.48(17)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1.1(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.5(3)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.33(15)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.5(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-0.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	179.23(15)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	0.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.0(2)	C(15)-C(18)-C(23)-C(22)	-178.91(17)
C(18)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.69(15)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	-1.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.5(3)	C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	178.32(18)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-1.6(2)	C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	0.2(4)
C(1)-C(12)-C(17)-C(16)	178.93(15)	C(8)-C(7)-N(2)-C(11)	-0.3(3)
C(16)-C(15)-C(18)-C(23)	-38.4(2)	C(1)-C(7)-N(2)-C(11)	179.11(16)
C(14)-C(15)-C(18)-C(23)	140.84(18)	C(10)-C(11)-N(2)-C(7)	-0.5(3)

8.12 4BiPB2PyMeOH 150, Prismen

Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O	
Molgewicht	338.43 g/mol	
Gitterkonstanten	a = 9.6803(9) Å	$\alpha = 63.288(7)^\circ$
	b = 14.3935(9) Å	$\beta = 84.466(9)^\circ$
	c = 14.4960(10) Å	$\gamma = 76.874(6)^\circ$
	V = 1757.0(2) Å ³	z = 4 F(000) = 712
Temperatur	293(2) K	
Dichte	1.279 g cm ⁻³	

_diffrn_radiation_wavelength	1.54180
_diffrn_radiation_type	CuK α
_diffrn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator	graphite
_diffrn_reflns_number	8143
_diffrn_reflns_av_R_equivalents	0.0835
_diffrn_reflns_av_sigma/netI	0.0554
_diffrn_reflns_limit_h_min	-11
_diffrn_reflns_limit_h_max	11
_diffrn_reflns_limit_k_min	-17
_diffrn_reflns_limit_k_max	16
_diffrn_reflns_limit_l_min	-16
_diffrn_reflns_limit_l_max	4
_diffrn_reflns_theta_min	3.41
_diffrn_reflns_theta_max	66.94
_reflns_number_total	6078
_reflns_number_gt	5269
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0638P)^2 + 0.3194P$] where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct

_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	SHELXL
_refine_ls_extinction_coef	0.0105(7)
_refine_ls_extinction_expression	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
_refine_ls_number_reflns	6078
_refine_ls_number_parameters	578
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0537
_refine_ls_R_factor_gt	0.0470
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1365
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1304
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.082
_refine_ls_restrained_S_all	1.082
_refine_ls_shift/su_max	0.065
_refine_ls_shift/su_mean	0.010

8.12.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	-0.04490(16)	0.05290(13)	0.24121(12)	0.0443(4)
C(2)	-0.13651(16)	0.03012(12)	0.33893(12)	0.0426(3)
C(3)	-0.2662(2)	0.09183(16)	0.34329(15)	0.0570(4)
H(3)	-0.305(2)	0.1527(18)	0.2826(16)	0.068
C(4)	-0.3380(2)	0.06350(17)	0.43555(16)	0.0625(5)
H(4)	-0.430(3)	0.1031(19)	0.4408(16)	0.075
C(5)	-0.2796(2)	-0.02408(16)	0.52033(15)	0.0601(5)
H(5)	-0.326(2)	-0.0469(18)	0.5872(17)	0.072
C(6)	-0.1494(2)	-0.08068(17)	0.51092(15)	0.0642(5)
H(6)	-0.100(3)	-0.142(2)	0.5719(18)	0.077
C(7)	-0.04918(17)	-0.02774(13)	0.19964(12)	0.0449(4)
C(8)	0.0701(2)	-0.06540(19)	0.15592(16)	0.0651(5)
H(8)	0.158(3)	-0.0503(19)	0.1572(17)	0.078
C(9)	0.0596(3)	-0.1317(2)	0.1135(2)	0.0806(7)
H(9)	0.135(3)	-0.155(2)	0.079(2)	0.097
C(10)	-0.0671(3)	-0.15806(18)	0.11402(17)	0.0719(6)
H(10)	-0.078(3)	-0.207(2)	0.0886(18)	0.086
C(11)	-0.1800(2)	-0.11879(17)	0.16044(17)	0.0647(5)
H(11)	-0.269(3)	-0.1410(19)	0.1633(17)	0.078
C(12)	-0.09333(16)	0.16548(13)	0.15569(12)	0.0442(4)
C(13)	-0.01655(18)	0.24369(14)	0.13111(14)	0.0524(4)
H(13)	0.076(2)	0.2262(16)	0.1709(14)	0.063
C(14)	-0.0597(2)	0.34452(15)	0.05110(14)	0.0555(4)
H(14)	0.001(2)	0.3972(18)	0.0364(15)	0.067
C(15)	-0.18239(18)	0.37138(13)	-0.00573(12)	0.0470(4)
C(16)	-0.26075(19)	0.29309(14)	0.02178(14)	0.0529(4)
H(16)	-0.345(2)	0.3117(17)	-0.0156(15)	0.063
C(17)	-0.2170(2)	0.19272(15)	0.09979(14)	0.0543(4)
H(17)	-0.272(2)	0.1397(18)	0.1155(15)	0.065
C(18)	-0.22657(19)	0.47834(14)	-0.09367(13)	0.0515(4)
C(19)	-0.1266(2)	0.53390(16)	-0.15624(15)	0.0635(5)
H(19)	-0.024(3)	0.4992(19)	-0.1428(17)	0.076
C(20)	-0.1676(3)	0.63216(19)	-0.23990(18)	0.0797(7)
H(20)	-0.095(3)	0.670(2)	-0.285(2)	0.096
C(21)	-0.3086(3)	0.6762(2)	-0.2619(2)	0.0908(8)
H(21)	-0.341(3)	0.748(3)	-0.323(2)	0.109
C(22)	-0.4090(3)	0.6225(2)	-0.2016(2)	0.0902(8)
H(22)	-0.507(3)	0.652(2)	-0.213(2)	0.108

C(23)	-0.3696(2)	0.52386(18)	-0.11778(18)	0.0700(5)
H(23)	-0.442(3)	0.484(2)	-0.0709(18)	0.084
N(1)	-0.07758(16)	-0.05539(12)	0.42227(11)	0.0552(4)
N(2)	-0.17293(15)	-0.05443(12)	0.20320(12)	0.0556(4)
O(1)	0.09734(12)	0.04386(10)	0.26734(9)	0.0514(3)
H(1)O	0.129(2)	-0.0213(18)	0.3168(15)	0.062
C(24)	0.23009(16)	0.68749(13)	0.51838(12)	0.0432(4)
C(25)	0.16346(17)	0.66062(13)	0.44409(12)	0.0473(4)
C(26)	0.0214(2)	0.66223(18)	0.44708(18)	0.0664(5)
H(26)	-0.031(3)	0.677(2)	0.4955(18)	0.080
C(27)	-0.0335(3)	0.6298(2)	0.3852(2)	0.0882(7)
H(27)	-0.144(3)	0.627(2)	0.392(2)	0.106
C(28)	0.0553(3)	0.5976(2)	0.3223(2)	0.0923(8)
H(28)	0.014(3)	0.572(2)	0.281(2)	0.111
C(29)	0.1966(3)	0.5992(2)	0.32178(19)	0.0847(7)
H(29)	0.263(3)	0.582(2)	0.279(2)	0.102
C(30)	0.35328(17)	0.74293(13)	0.46653(12)	0.0452(4)
C(31)	0.49189(18)	0.70357(17)	0.50161(15)	0.0558(4)
H(31)	0.515(2)	0.6387(19)	0.5634(16)	0.067
C(32)	0.5929(2)	0.7638(2)	0.44894(18)	0.0674(5)
H(32)	0.689(3)	0.7350(19)	0.4746(17)	0.081
C(33)	0.5539(2)	0.85863(19)	0.36407(17)	0.0666(5)
H(33)	0.618(3)	0.902(2)	0.3217(17)	0.080
C(34)	0.4137(2)	0.89180(18)	0.33486(15)	0.0629(5)
H(34)	0.382(2)	0.9635(19)	0.2733(17)	0.075
C(35)	0.27521(16)	0.58544(13)	0.61707(12)	0.0434(4)
C(36)	0.3476(2)	0.49279(14)	0.61159(14)	0.0540(4)
H(36)	0.371(2)	0.4930(17)	0.5435(16)	0.065
C(37)	0.3893(2)	0.40035(15)	0.69959(14)	0.0538(4)
H(37)	0.437(2)	0.3377(18)	0.6908(15)	0.065
C(38)	0.36038(16)	0.39532(13)	0.79695(12)	0.0459(4)
C(39)	0.28960(19)	0.48849(15)	0.80227(14)	0.0532(4)
H(39)	0.268(2)	0.4898(16)	0.8701(16)	0.064
C(40)	0.24685(18)	0.58194(14)	0.71357(13)	0.0505(4)
H(40)	0.201(2)	0.6450(17)	0.7217(14)	0.061
C(41)	0.40468(17)	0.29352(14)	0.89080(13)	0.0492(4)
C(42)	0.3340(2)	0.27164(19)	0.98322(16)	0.0747(6)
H(42)	0.252(3)	0.321(2)	0.9849(18)	0.090
C(43)	0.3746(3)	0.1759(2)	1.06937(18)	0.0885(8)
H(43)	0.336(3)	0.166(2)	1.133(2)	0.106
C(44)	0.4856(2)	0.10007(18)	1.06411(17)	0.0717(6)
H(44)	0.514(3)	0.029(2)	1.1225(19)	0.086
C(45)	0.5570(2)	0.11969(16)	0.97355(16)	0.0604(5)
H(45)	0.634(3)	0.0666(19)	0.9739(16)	0.072
C(46)	0.51802(19)	0.21520(14)	0.88723(14)	0.0529(4)
H(46)	0.571(2)	0.2300(17)	0.8211(16)	0.064
N(3)	0.25272(18)	0.63089(15)	0.38149(13)	0.0662(4)
N(4)	0.31337(16)	0.83721(12)	0.38455(11)	0.0541(4)
O(2)	0.12744(12)	0.75747(9)	0.54789(9)	0.0501(3)
H(2)O	0.096(2)	0.8163(18)	0.4904(16)	0.060

8.12.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.4253(18)	C(4)-C(5)	1.355(3)
C(1)-C(12)	1.531(2)	C(4)-H(4)	0.96(2)
C(1)-C(7)	1.539(2)	C(5)-C(6)	1.368(3)
C(1)-C(2)	1.540(2)	C(5)-H(5)	0.97(2)
C(2)-N(1)	1.333(2)	C(6)-N(1)	1.338(2)
C(2)-C(3)	1.378(2)	C(6)-H(6)	0.99(2)
C(3)-C(4)	1.377(3)	C(7)-N(2)	1.328(2)
C(3)-H(3)	0.95(2)	C(7)-C(8)	1.383(2)

C(8)-C(9)	1.372(3)	C(27)-C(28)	1.354(4)
C(8)-H(8)	0.93(2)	C(27)-H(27)	1.07(3)
C(9)-C(10)	1.362(3)	C(28)-C(29)	1.372(4)
C(9)-H(9)	0.93(3)	C(28)-H(28)	0.98(3)
C(10)-C(11)	1.373(3)	C(29)-N(3)	1.346(3)
C(10)-H(10)	0.96(3)	C(29)-H(29)	0.92(3)
C(11)-N(2)	1.342(2)	C(30)-N(4)	1.343(2)
C(11)-H(11)	0.98(3)	C(30)-C(31)	1.381(2)
C(12)-C(13)	1.384(2)	C(31)-C(32)	1.391(3)
C(12)-C(17)	1.390(2)	C(31)-H(31)	0.96(2)
C(13)-C(14)	1.390(3)	C(32)-C(33)	1.366(3)
C(13)-H(13)	1.03(2)	C(32)-H(32)	0.96(2)
C(14)-C(15)	1.390(2)	C(33)-C(34)	1.372(3)
C(14)-H(14)	1.00(2)	C(33)-H(33)	0.96(3)
C(15)-C(16)	1.389(2)	C(34)-N(4)	1.335(2)
C(15)-C(18)	1.490(2)	C(34)-H(34)	1.02(2)
C(16)-C(17)	1.375(3)	C(35)-C(40)	1.380(2)
C(16)-H(16)	0.95(2)	C(35)-C(36)	1.391(2)
C(17)-H(17)	0.96(2)	C(36)-C(37)	1.375(3)
C(18)-C(19)	1.389(3)	C(36)-H(36)	0.99(2)
C(18)-C(23)	1.394(3)	C(37)-C(38)	1.385(2)
C(19)-C(20)	1.387(3)	C(37)-H(37)	0.97(2)
C(19)-H(19)	1.00(2)	C(38)-C(39)	1.393(2)
C(20)-C(21)	1.369(4)	C(38)-C(41)	1.489(2)
C(20)-H(20)	0.99(3)	C(39)-C(40)	1.389(3)
C(21)-C(22)	1.370(4)	C(39)-H(39)	0.99(2)
C(21)-H(21)	1.02(3)	C(40)-H(40)	0.97(2)
C(22)-C(23)	1.389(3)	C(41)-C(42)	1.380(3)
C(22)-H(22)	0.95(3)	C(41)-C(46)	1.399(2)
C(23)-H(23)	1.01(3)	C(42)-C(43)	1.384(3)
O(1)-H(1)O	0.89(2)	C(42)-H(42)	0.95(3)
C(24)-O(2)	1.4267(18)	C(43)-C(44)	1.370(3)
C(24)-C(35)	1.528(2)	C(43)-H(43)	0.92(3)
C(24)-C(30)	1.531(2)	C(44)-C(45)	1.365(3)
C(24)-C(25)	1.532(2)	C(44)-H(44)	0.99(3)
C(25)-N(3)	1.335(2)	C(45)-C(46)	1.381(3)
C(25)-C(26)	1.367(3)	C(45)-H(45)	0.94(2)
C(26)-C(27)	1.373(3)	C(46)-H(46)	1.00(2)
C(26)-H(26)	0.90(2)	O(2)-H(2)O	0.90(2)

8.12.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(12)	107.02(13)	N(1)-C(6)-H(6)	115.7(13)
O(1)-C(1)-C(7)	109.72(13)	C(5)-C(6)-H(6)	120.6(13)
C(12)-C(1)-C(7)	108.98(12)	N(2)-C(7)-C(8)	122.44(16)
O(1)-C(1)-C(2)	108.62(12)	N(2)-C(7)-C(1)	117.08(14)
C(12)-C(1)-C(2)	112.61(13)	C(8)-C(7)-C(1)	120.40(16)
C(7)-C(1)-C(2)	109.83(13)	C(9)-C(8)-C(7)	118.7(2)
N(1)-C(2)-C(3)	121.61(15)	C(9)-C(8)-H(8)	118.8(14)
N(1)-C(2)-C(1)	113.76(13)	C(7)-C(8)-H(8)	122.4(14)
C(3)-C(2)-C(1)	124.62(15)	C(10)-C(9)-C(8)	119.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.25(17)	C(10)-C(9)-H(9)	118.3(17)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7(13)	C(8)-C(9)-H(9)	121.6(18)
C(4)-C(3)-H(3)	121.0(13)	C(9)-C(10)-C(11)	117.87(19)
C(5)-C(4)-C(3)	119.48(18)	C(9)-C(10)-H(10)	122.6(15)
C(5)-C(4)-H(4)	119.0(13)	C(11)-C(10)-H(10)	119.3(15)
C(3)-C(4)-H(4)	121.5(13)	N(2)-C(11)-C(10)	123.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118.19(18)	N(2)-C(11)-H(11)	119.2(14)
C(4)-C(5)-H(5)	122.5(13)	C(10)-C(11)-H(11)	117.1(14)
C(6)-C(5)-H(5)	119.3(13)	C(13)-C(12)-C(17)	117.55(15)
N(1)-C(6)-C(5)	123.63(18)	C(13)-C(12)-C(1)	121.65(14)

C(17)-C(12)-C(1)	120.80(15)	N(3)-C(29)-H(29)	111.9(19)
C(12)-C(13)-C(14)	120.85(15)	C(28)-C(29)-H(29)	124.8(18)
C(12)-C(13)-H(13)	119.7(11)	N(4)-C(30)-C(31)	122.19(16)
C(14)-C(13)-H(13)	119.4(11)	N(4)-C(30)-C(24)	113.49(14)
C(13)-C(14)-C(15)	121.60(17)	C(31)-C(30)-C(24)	124.27(16)
C(13)-C(14)-H(14)	117.1(12)	C(30)-C(31)-C(32)	118.35(19)
C(15)-C(14)-H(14)	121.3(12)	C(30)-C(31)-H(31)	119.9(13)
C(16)-C(15)-C(14)	116.94(15)	C(32)-C(31)-H(31)	121.6(13)
C(16)-C(15)-C(18)	121.32(15)	C(33)-C(32)-C(31)	119.88(19)
C(14)-C(15)-C(18)	121.72(16)	C(33)-C(32)-H(32)	123.0(14)
C(17)-C(16)-C(15)	121.57(15)	C(31)-C(32)-H(32)	117.1(14)
C(17)-C(16)-H(16)	121.3(13)	C(32)-C(33)-C(34)	117.85(19)
C(15)-C(16)-H(16)	117.1(13)	C(32)-C(33)-H(33)	124.5(15)
C(16)-C(17)-C(12)	121.44(17)	C(34)-C(33)-H(33)	117.6(14)
C(16)-C(17)-H(17)	119.5(12)	N(4)-C(34)-C(33)	124.0(2)
C(12)-C(17)-H(17)	119.1(12)	N(4)-C(34)-H(34)	116.9(14)
C(19)-C(18)-C(23)	118.05(18)	C(33)-C(34)-H(34)	119.1(13)
C(19)-C(18)-C(15)	121.03(17)	C(40)-C(35)-C(36)	118.01(15)
C(23)-C(18)-C(15)	120.88(18)	C(40)-C(35)-C(24)	121.67(14)
C(20)-C(19)-C(18)	121.1(2)	C(36)-C(35)-C(24)	120.32(14)
C(20)-C(19)-H(19)	120.5(14)	C(37)-C(36)-C(35)	121.10(16)
C(18)-C(19)-H(19)	118.3(14)	C(37)-C(36)-H(36)	118.9(12)
C(21)-C(20)-C(19)	120.1(2)	C(35)-C(36)-H(36)	120.0(12)
C(21)-C(20)-H(20)	119.5(16)	C(36)-C(37)-C(38)	121.56(16)
C(19)-C(20)-H(20)	120.4(16)	C(36)-C(37)-H(37)	117.2(12)
C(20)-C(21)-C(22)	119.8(2)	C(38)-C(37)-H(37)	121.1(12)
C(20)-C(21)-H(21)	121.2(17)	C(37)-C(38)-C(39)	117.25(15)
C(22)-C(21)-H(21)	119.0(17)	C(37)-C(38)-C(41)	120.29(15)
C(21)-C(22)-C(23)	120.7(3)	C(39)-C(38)-C(41)	122.46(15)
C(21)-C(22)-H(22)	121.7(18)	C(40)-C(39)-C(38)	121.36(16)
C(23)-C(22)-H(22)	117.5(18)	C(40)-C(39)-H(39)	118.0(12)
C(22)-C(23)-C(18)	120.2(2)	C(38)-C(39)-H(39)	120.7(12)
C(22)-C(23)-H(23)	122.2(14)	C(35)-C(40)-C(39)	120.72(15)
C(18)-C(23)-H(23)	117.5(14)	C(35)-C(40)-H(40)	121.3(11)
C(2)-N(1)-C(6)	117.82(15)	C(39)-C(40)-H(40)	117.9(11)
C(7)-N(2)-C(11)	117.41(16)	C(42)-C(41)-C(46)	117.61(17)
C(1)-O(1)-H(1)O	109.3(14)	C(42)-C(41)-C(38)	121.66(16)
O(2)-C(24)-C(35)	106.63(12)	C(46)-C(41)-C(38)	120.71(16)
O(2)-C(24)-C(30)	108.02(13)	C(41)-C(42)-C(43)	121.1(2)
C(35)-C(24)-C(30)	112.70(13)	C(41)-C(42)-H(42)	118.4(15)
O(2)-C(24)-C(25)	110.20(13)	C(43)-C(42)-H(42)	120.3(15)
C(35)-C(24)-C(25)	108.67(13)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(2)
C(30)-C(24)-C(25)	110.53(13)	C(44)-C(43)-H(43)	119.1(18)
N(3)-C(25)-C(26)	122.97(17)	C(42)-C(43)-H(43)	120.0(18)
N(3)-C(25)-C(24)	116.22(15)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.73(16)	C(45)-C(44)-H(44)	117.3(14)
C(25)-C(26)-C(27)	119.4(2)	C(43)-C(44)-H(44)	122.9(14)
C(25)-C(26)-H(26)	118.5(16)	C(44)-C(45)-C(46)	120.47(19)
C(27)-C(26)-H(26)	121.6(16)	C(44)-C(45)-H(45)	117.0(13)
C(28)-C(27)-C(26)	118.7(2)	C(46)-C(45)-H(45)	122.5(13)
C(28)-C(27)-H(27)	122.5(15)	C(45)-C(46)-C(41)	120.77(18)
C(26)-C(27)-H(27)	118.7(15)	C(45)-C(46)-H(46)	120.6(12)
C(27)-C(28)-C(29)	119.1(2)	C(41)-C(46)-H(46)	118.6(12)
C(27)-C(28)-H(28)	116.9(18)	C(25)-N(3)-C(29)	116.5(2)
C(29)-C(28)-H(28)	124.0(18)	C(34)-N(4)-C(30)	117.70(16)
N(3)-C(29)-C(28)	123.2(2)	C(24)-O(2)-H(2)O	107.8(13)

8.12.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.0341(8)	0.0521(9)	0.0495(9)	-0.0233(7)	-0.0032(6)	-0.0111(6)
C(2)	0.0401(8)	0.0455(8)	0.0491(8)	-0.0254(7)	-0.0021(6)	-0.0112(6)
C(3)	0.0506(10)	0.0554(10)	0.0592(10)	-0.0242(8)	-0.0008(8)	-0.0020(8)
C(4)	0.0495(10)	0.0649(12)	0.0740(12)	-0.0373(10)	0.0087(8)	-0.0028(9)
C(5)	0.0614(11)	0.0632(11)	0.0591(11)	-0.0328(9)	0.0128(8)	-0.0121(9)
C(6)	0.0671(12)	0.0622(12)	0.0501(10)	-0.0196(8)	0.0071(8)	-0.0026(9)
C(7)	0.0404(8)	0.0480(9)	0.0442(8)	-0.0190(7)	-0.0017(6)	-0.0072(7)
C(8)	0.0478(10)	0.0838(14)	0.0756(12)	-0.0480(11)	0.0091(9)	-0.0119(10)
C(9)	0.0721(15)	0.0969(18)	0.0928(16)	-0.0656(15)	0.0147(12)	-0.0095(13)
C(10)	0.0889(16)	0.0668(13)	0.0726(13)	-0.0445(11)	-0.0061(11)	-0.0073(11)
C(11)	0.0636(12)	0.0628(12)	0.0821(13)	-0.0420(10)	-0.0072(10)	-0.0149(9)
C(12)	0.0403(8)	0.0513(9)	0.0460(8)	-0.0241(7)	-0.0023(6)	-0.0121(7)
C(13)	0.0457(9)	0.0545(10)	0.0612(10)	-0.0255(8)	-0.0103(7)	-0.0139(7)
C(14)	0.0534(10)	0.0513(10)	0.0665(11)	-0.0249(8)	-0.0087(8)	-0.0185(8)
C(15)	0.0498(9)	0.0484(9)	0.0485(9)	-0.0257(7)	-0.0034(7)	-0.0103(7)
C(16)	0.0488(10)	0.0544(10)	0.0578(10)	-0.0229(8)	-0.0148(7)	-0.0126(8)
C(17)	0.0511(10)	0.0539(10)	0.0611(10)	-0.0217(8)	-0.0112(7)	-0.0198(8)
C(18)	0.0592(10)	0.0493(9)	0.0528(9)	-0.0267(8)	-0.0073(7)	-0.0115(8)
C(19)	0.0687(13)	0.0578(11)	0.0652(11)	-0.0228(9)	-0.0091(9)	-0.0204(10)
C(20)	0.1004(19)	0.0650(13)	0.0696(13)	-0.0147(10)	-0.0148(12)	-0.0352(13)
C(21)	0.118(2)	0.0545(13)	0.0832(16)	-0.0074(11)	-0.0337(15)	-0.0225(14)
C(22)	0.0781(16)	0.0673(15)	0.1048(18)	-0.0209(13)	-0.0323(14)	0.0000(13)
C(23)	0.0639(13)	0.0601(12)	0.0774(13)	-0.0231(10)	-0.0109(10)	-0.0073(10)
N(1)	0.0513(8)	0.0576(9)	0.0488(8)	-0.0220(6)	0.0021(6)	-0.0005(7)
N(2)	0.0462(8)	0.0589(9)	0.0746(10)	-0.0392(8)	0.0021(6)	-0.0144(7)
O(1)	0.0367(6)	0.0593(7)	0.0537(7)	-0.0182(5)	-0.0076(5)	-0.0126(5)
C(24)	0.0362(8)	0.0468(9)	0.0501(8)	-0.0249(7)	0.0010(6)	-0.0078(6)
C(25)	0.0466(9)	0.0435(8)	0.0510(9)	-0.0192(7)	-0.0074(7)	-0.0085(7)
C(26)	0.0489(11)	0.0774(14)	0.0833(14)	-0.0415(11)	-0.0066(9)	-0.0165(9)
C(27)	0.0710(15)	0.0968(19)	0.117(2)	-0.0575(16)	-0.0254(13)	-0.0215(13)
C(28)	0.110(2)	0.0824(16)	0.1019(19)	-0.0493(15)	-0.0455(16)	-0.0146(14)
C(29)	0.104(2)	0.0898(17)	0.0767(15)	-0.0549(14)	-0.0125(13)	-0.0072(14)
C(30)	0.0425(8)	0.0535(9)	0.0483(9)	-0.0290(7)	0.0020(6)	-0.0126(7)
C(31)	0.0424(9)	0.0656(11)	0.0671(11)	-0.0359(9)	0.0004(8)	-0.0115(8)
C(32)	0.0392(10)	0.0929(16)	0.0925(15)	-0.0592(13)	0.0062(9)	-0.0179(10)
C(33)	0.0605(12)	0.0832(15)	0.0783(13)	-0.0499(12)	0.0242(10)	-0.0359(11)
C(34)	0.0630(12)	0.0702(13)	0.0605(11)	-0.0289(9)	0.0140(9)	-0.0287(10)
C(35)	0.0361(8)	0.0477(9)	0.0492(9)	-0.0234(7)	-0.0016(6)	-0.0090(6)
C(36)	0.0608(11)	0.0531(10)	0.0500(10)	-0.0279(8)	-0.0022(7)	-0.0031(8)
C(37)	0.0570(10)	0.0495(10)	0.0567(10)	-0.0282(8)	-0.0056(7)	-0.0018(8)
C(38)	0.0374(8)	0.0500(9)	0.0524(9)	-0.0233(7)	-0.0049(6)	-0.0092(7)
C(39)	0.0535(10)	0.0591(10)	0.0488(9)	-0.0281(8)	-0.0015(7)	-0.0046(8)
C(40)	0.0484(9)	0.0507(10)	0.0557(10)	-0.0295(8)	-0.0007(7)	-0.0030(7)
C(41)	0.0414(8)	0.0517(9)	0.0545(9)	-0.0215(7)	-0.0077(7)	-0.0106(7)
C(42)	0.0601(13)	0.0731(14)	0.0646(12)	-0.0170(10)	0.0073(9)	0.0040(11)
C(43)	0.0773(16)	0.0866(17)	0.0617(13)	-0.0081(11)	0.0119(11)	0.0000(13)
C(44)	0.0619(12)	0.0609(12)	0.0683(13)	-0.0079(10)	-0.0063(9)	-0.0093(10)
C(45)	0.0517(10)	0.0530(10)	0.0728(12)	-0.0243(9)	-0.0108(8)	-0.0066(8)
C(46)	0.0478(9)	0.0536(10)	0.0589(10)	-0.0257(8)	-0.0076(7)	-0.0080(8)
N(3)	0.0650(10)	0.0813(12)	0.0657(10)	-0.0447(9)	-0.0036(7)	-0.0120(9)
N(4)	0.0499(8)	0.0598(9)	0.0538(8)	-0.0234(7)	0.0035(6)	-0.0187(7)
O(2)	0.0453(6)	0.0459(6)	0.0544(7)	-0.0221(5)	0.0033(5)	-0.0020(5)

8.12.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-45.89(18)	O(2)-C(24)-C(25)-N(3)	155.83(15)
C(12)-C(1)-C(2)-N(1)	-164.25(14)	C(35)-C(24)-C(25)-N(3)	-87.66(18)
C(7)-C(1)-C(2)-N(1)	74.11(16)	C(30)-C(24)-C(25)-N(3)	36.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	132.74(17)	O(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-27.5(2)
C(12)-C(1)-C(2)-C(3)	14.4(2)	C(35)-C(24)-C(25)-C(26)	89.04(19)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-107.26(18)	C(30)-C(24)-C(25)-C(26)	-146.79(17)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.2(3)	N(3)-C(25)-C(26)-C(27)	1.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.71(17)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-174.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.3(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-1.2(3)	C(27)-C(28)-C(29)-N(3)	0.4(4)
O(1)-C(1)-C(7)-N(2)	158.77(14)	O(2)-C(24)-C(30)-N(4)	-57.22(16)
C(12)-C(1)-C(7)-N(2)	-84.34(17)	C(35)-C(24)-C(30)-N(4)	-174.76(13)
C(2)-C(1)-C(7)-N(2)	39.45(19)	C(25)-C(24)-C(30)-N(4)	63.42(17)
O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	-24.5(2)	O(2)-C(24)-C(30)-C(31)	120.27(16)
C(12)-C(1)-C(7)-C(8)	92.39(18)	C(35)-C(24)-C(30)-C(31)	2.7(2)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-143.82(16)	C(25)-C(24)-C(30)-C(31)	-119.09(17)
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	0.8(3)	N(4)-C(30)-C(31)-C(32)	-0.7(3)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-175.71(19)	C(24)-C(30)-C(31)-C(32)	-178.00(15)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.8(4)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.9(4)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.0(3)
C(9)-C(10)-C(11)-N(2)	1.4(4)	C(32)-C(33)-C(34)-N(4)	0.3(3)
O(1)-C(1)-C(12)-C(13)	-12.5(2)	O(2)-C(24)-C(35)-C(40)	-16.0(2)
C(7)-C(1)-C(12)-C(13)	-131.09(16)	C(30)-C(24)-C(35)-C(40)	102.35(17)
C(2)-C(1)-C(12)-C(13)	106.78(17)	C(25)-C(24)-C(35)-C(40)	-134.78(16)
O(1)-C(1)-C(12)-C(17)	167.55(14)	O(2)-C(24)-C(35)-C(36)	164.39(15)
C(7)-C(1)-C(12)-C(17)	49.0(2)	C(30)-C(24)-C(35)-C(36)	-77.25(19)
C(2)-C(1)-C(12)-C(17)	-73.16(19)	C(25)-C(24)-C(35)-C(36)	45.6(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.1(3)	C(40)-C(35)-C(36)-C(37)	0.2(3)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	177.97(16)	C(24)-C(35)-C(36)-C(37)	179.82(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.3(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(3)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	-178.05(16)	C(36)-C(37)-C(38)-C(41)	178.88(17)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.7(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	1.5(3)
C(18)-C(15)-C(16)-C(17)	176.97(17)	C(41)-C(38)-C(39)-C(40)	-178.68(16)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.9(3)	C(36)-C(35)-C(40)-C(39)	0.0(3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	1.0(3)	C(24)-C(35)-C(40)-C(39)	-179.60(15)
C(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-179.05(16)	C(38)-C(39)-C(40)-C(35)	-0.9(3)
C(16)-C(15)-C(18)-C(19)	-145.14(18)	C(37)-C(38)-C(41)-C(42)	-153.7(2)
C(14)-C(15)-C(18)-C(19)	33.5(2)	C(39)-C(38)-C(41)-C(42)	26.5(3)
C(16)-C(15)-C(18)-C(23)	32.5(2)	C(37)-C(38)-C(41)-C(46)	24.6(2)
C(14)-C(15)-C(18)-C(23)	-148.84(19)	C(39)-C(38)-C(41)-C(46)	-155.18(17)
C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(3)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	0.4(4)
C(15)-C(18)-C(19)-C(20)	178.16(18)	C(38)-C(41)-C(42)-C(43)	178.8(2)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.2(3)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0.7(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.6(4)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.6(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.4(4)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.2(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	0.2(4)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-0.1(3)
C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-0.6(3)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	0.0(3)
C(15)-C(18)-C(23)-C(22)	-178.4(2)	C(38)-C(41)-C(46)-C(45)	-178.41(16)
C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	0.8(3)	C(26)-C(25)-N(3)-C(29)	-1.7(3)
C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	179.50(16)	C(24)-C(25)-N(3)-C(29)	174.96(18)
C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	0.4(3)	C(28)-C(29)-N(3)-C(25)	0.7(4)
C(8)-C(7)-N(2)-C(11)	-1.3(3)	C(33)-C(34)-N(4)-C(30)	-1.7(3)
C(1)-C(7)-N(2)-C(11)	175.37(16)	C(31)-C(30)-N(4)-C(34)	1.9(2)
C(10)-C(11)-N(2)-C(7)	0.1(3)	C(24)-C(30)-N(4)-C(34)	179.47(15)

8.13 4BiPB2PyMA 142

Summenformel	$C_{27}H_{22}N_2O_2$
Molgewicht	406.51 g/mol
Kristallgröße	0.15 x 0.125 x 0.05 mm ³ , farbloses Prisma
Raumgruppe	C2/c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 28.274(3) \text{ \AA}$ $b = 9.558(6) \text{ \AA}$ $c = 20.560(2) \text{ \AA}$ $V = 4283(3) \text{ \AA}^3$
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 129.564(8)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 8 \text{ F}(000) = 1712$
Temperatur	293(2) K
Dichte	1.261 g cm ⁻³

_diffn_radiation_wavelength	1.54180
_diffn_radiation_type	CuK α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Nonius Cad4'
_diffn_measurement_method	w/2 θ
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	2.2
_diffn_reflns_number	4833
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0370
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0924
_diffn_reflns_limit_h_min	-33
_diffn_reflns_limit_h_max	0
_diffn_reflns_limit_k_min	-11
_diffn_reflns_limit_k_max	2
_diffn_reflns_limit_l_min	-18
_diffn_reflns_limit_l_max	24
_diffn_reflns_theta_min	4.06
_diffn_reflns_theta_max	66.96
_reflns_number_total	3815
_reflns_number_gt	1821
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

_refine_special_details

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2) + (0.0872P)^2 + 0.0000P$] where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	3815
_refine_ls_number_parameters	280
_refine_ls_number_restraints	0

_refine_ls_R_factor_all	0.1675
_refine_ls_R_factor_gt	0.0633
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1909
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1526
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.009
_refine_ls_restrained_S_all	1.009
_refine_ls_shift/su_max	0.008
_refine_ls_shift/su_mean	0.001

8.13.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(2)	0.11145(15)	-0.1972(4)	0.3847(2)	0.0430(9)
C(3)	0.12737(19)	-0.3191(4)	0.4244(3)	0.0548(10)
H(3)	0.1501	-0.3214	0.4826	0.066
C(4)	0.1103(2)	-0.4421(4)	0.3798(4)	0.0744(13)
H(4)	0.1214	-0.5273	0.4079	0.089
C(5)	0.0772(2)	-0.4396(6)	0.2946(4)	0.0858(16)
H(5)	0.0661	-0.5223	0.2642	0.103
C(6)	0.0607(2)	-0.3142(6)	0.2552(3)	0.0798(15)
H(6)	0.0375	-0.3124	0.1970	0.096
C(7)	0.13150(15)	-0.0560(4)	0.4297(2)	0.0422(9)
C(8)	0.17586(15)	-0.0627(4)	0.5258(2)	0.0419(9)
C(9)	0.16923(17)	0.0201(4)	0.5753(3)	0.0511(10)
H(9)	0.1335	0.0717	0.5497	0.061
C(10)	0.21471(17)	0.0268(4)	0.6613(2)	0.0513(10)
H(10)	0.2088	0.0823	0.6927	0.062
C(11)	0.26974(16)	-0.0477(4)	0.7031(2)	0.0439(9)
C(12)	0.32205(17)	-0.0297(4)	0.7940(2)	0.0496(10)
C(13)	0.3336(2)	0.0999(5)	0.8330(3)	0.0653(12)
H(13)	0.3075	0.1747	0.8019	0.078
C(14)	0.3833(2)	0.1180(6)	0.9169(3)	0.0818(15)
H(14)	0.3905	0.2051	0.9420	0.098
C(15)	0.4222(2)	0.0093(7)	0.9638(3)	0.0866(17)
H(15)	0.4553	0.0223	1.0207	0.104
C(16)	0.03589(16)	-0.0211(4)	0.4028(2)	0.0490(9)
C(17)	-0.01526(18)	0.0807(5)	0.3689(3)	0.0611(11)
C(18)	-0.0126(3)	0.2084(6)	0.3472(4)	0.114(2)
H(18)A	-0.0442	0.2715	0.3276	0.137
H(18)B	0.0209	0.2354	0.3514	0.137
C(19)	-0.0646(2)	0.0315(6)	0.3643(4)	0.1020(18)
H(19)A	-0.0948	0.1040	0.3423	0.122
H(19)B	-0.0496	0.0057	0.4197	0.122
H(19)C	-0.0828	-0.0487	0.3279	0.122
C(9)'	0.22886(16)	-0.1408(4)	0.5667(2)	0.0452(9)
H(9)'	0.2338	-0.1992	0.5352	0.054
C(10)'	0.27468(17)	-0.1342(4)	0.6531(2)	0.0477(9)
H(10)'	0.3097	-0.1888	0.6785	0.057
C(13)'	0.36198(19)	-0.1380(5)	0.8423(3)	0.0645(12)
H(13)'	0.3550	-0.2252	0.8176	0.077
C(14)'	0.4123(2)	-0.1199(6)	0.9269(3)	0.0815(15)
H(14)'	0.4390	-0.1937	0.9583	0.098
C(2)'	0.16446(16)	0.0266(4)	0.4049(2)	0.0453(9)
C(3)'	0.1598(2)	0.1682(4)	0.3941(4)	0.0837(16)
H(3)'	0.1332	0.2192	0.3971	0.100
C(4)'	0.1955(3)	0.2351(5)	0.3786(4)	0.102(2)
H(4)'	0.1936	0.3317	0.3721	0.123
C(5)'	0.2331(2)	0.1576(5)	0.3730(3)	0.0770(14)
H(5)'	0.2568	0.1991	0.3615	0.092
C(6)'	0.2347(2)	0.0193(5)	0.3846(3)	0.0725(13)

H(6)'	0.2608	-0.0336	0.3815	0.087
N(1)	0.07686(15)	-0.1880(4)	0.2980(2)	0.0692(10)
N(1)'	0.20146(15)	-0.0490(3)	0.4006(2)	0.0597(9)
O(1)	0.07762(11)	0.0277(3)	0.39727(16)	0.0525(7)
O(2)	0.03902(12)	-0.1322(3)	0.43096(18)	0.0638(8)

8.13.2 Bindungslängen (Å)

C(2)-C(3)	1.327(5)	C(15)-C(14)'	1.382(7)
C(2)-N(1)	1.385(5)	C(15)-H(15)	0.9300
C(2)-C(7)	1.527(5)	C(16)-O(2)	1.186(4)
C(3)-C(4)	1.376(6)	C(16)-O(1)	1.339(4)
C(3)-H(3)	0.9300	C(16)-C(17)	1.497(5)
C(4)-C(5)	1.361(6)	C(17)-C(18)	1.319(6)
C(4)-H(4)	0.9300	C(17)-C(19)	1.418(6)
C(5)-C(6)	1.352(7)	C(18)-H(18)A	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(18)-H(18)B	0.9300
C(6)-N(1)	1.388(6)	C(19)-H(19)A	0.9600
C(6)-H(6)	0.9300	C(19)-H(19)B	0.9600
C(7)-O(1)	1.453(4)	C(19)-H(19)C	0.9600
C(7)-C(8)	1.524(5)	C(9)''-C(10)'	1.381(5)
C(7)-C(2)'	1.536(5)	C(9)''-H(9)'	0.9300
C(8)-C(9)'	1.380(4)	C(10)''-H(10)'	0.9300
C(8)-C(9)	1.392(5)	C(13)''-C(14)'	1.388(6)
C(9)-C(10)	1.375(5)	C(13)''-H(13)'	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300	C(14)''-H(14)'	0.9300
C(10)-C(11)	1.401(5)	C(2)''-N(1)'	1.321(4)
C(10)-H(10)	0.9300	C(2)''-C(3)'	1.364(5)
C(11)-C(10)'	1.395(5)	C(3)''-C(4)'	1.392(6)
C(11)-C(12)	1.479(5)	C(3)''-H(3)'	0.9300
C(12)-C(13)'	1.380(5)	C(4)''-C(5)'	1.360(6)
C(12)-C(13)	1.396(5)	C(4)''-H(4)'	0.9300
C(13)-C(14)	1.376(6)	C(5)''-C(6)'	1.339(6)
C(13)-H(13)	0.9300	C(5)''-H(5)'	0.9300
C(14)-C(15)	1.366(7)	C(6)''-N(1)'	1.344(5)
C(14)-H(14)	0.9300	C(6)''-H(6)'	0.9300

8.13.3 Bindungswinkel (deg)

C(3)-C(2)-N(1)	122.2(4)	C(9)''-C(8)-C(7)	119.3(3)
C(3)-C(2)-C(7)	123.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	122.7(3)
N(1)-C(2)-C(7)	114.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(4)	C(10)-C(9)-H(9)	119.5
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(9)-C(10)-C(11)	121.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(4)	C(9)-C(10)-H(10)	119.0
C(5)-C(4)-H(4)	119.8	C(11)-C(10)-H(10)	119.0
C(3)-C(4)-H(4)	119.8	C(10)''-C(11)-C(10)	116.3(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.6(5)	C(10)''-C(11)-C(12)	120.7(3)
C(6)-C(5)-H(5)	120.7	C(10)-C(11)-C(12)	122.8(3)
C(4)-C(5)-H(5)	120.7	C(13)''-C(12)-C(13)	117.9(4)
C(5)-C(6)-N(1)	122.8(5)	C(13)''-C(12)-C(11)	121.6(4)
C(5)-C(6)-H(6)	118.6	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(4)
N(1)-C(6)-H(6)	118.6	C(14)-C(13)-C(12)	120.7(5)
O(1)-C(7)-C(8)	112.0(3)	C(14)-C(13)-H(13)	119.6
O(1)-C(7)-C(2)	109.4(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.6
C(8)-C(7)-C(2)	115.5(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6(5)
O(1)-C(7)-C(2)'	104.2(3)	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(8)-C(7)-C(2)'	106.3(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(2)-C(7)-C(2)'	108.8(3)	C(14)-C(15)-C(14)'	120.1(5)
C(9)''-C(8)-C(9)	117.5(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.9

C(14)'-C(15)-H(15)	119.9	C(12)-C(13)'-H(13)'	119.2
O(2)-C(16)-O(1)	123.9(3)	C(14)'-C(13)'-H(13)'	119.2
O(2)-C(16)-C(17)	124.0(4)	C(15)-C(14)'-C(13)'	119.2(5)
O(1)-C(16)-C(17)	112.1(3)	C(15)-C(14)'-H(14)'	120.4
C(18)-C(17)-C(19)	123.5(5)	C(13)'-C(14)'-H(14)'	120.4
C(18)-C(17)-C(16)	120.8(4)	N(1)'-C(2)'-C(3)'	122.0(4)
C(19)-C(17)-C(16)	115.7(4)	N(1)'-C(2)'-C(7)	114.5(3)
C(17)-C(18)-H(18)A	120.0	C(3)'-C(2)'-C(7)	123.3(4)
C(17)-C(18)-H(18)B	120.0	C(2)'-C(3)'-C(4)'	119.0(4)
H(18)A-C(18)-H(18)B	120.0	C(2)'-C(3)'-H(3)'	120.5
C(17)-C(19)-H(19)A	109.5	C(4)'-C(3)'-H(3)'	120.5
C(17)-C(19)-H(19)B	109.5	C(5)'-C(4)'-C(3)'	119.3(5)
H(19)A-C(19)-H(19)B	109.5	C(5)'-C(4)'-H(4)'	120.4
C(17)-C(19)-H(19)C	109.5	C(3)'-C(4)'-H(4)'	120.4
H(19)A-C(19)-H(19)C	109.5	C(6)'-C(5)'-C(4)'	117.4(4)
H(19)B-C(19)-H(19)C	109.5	C(6)'-C(5)'-H(5)'	121.3
C(8)-C(9)'-C(10)'	121.6(3)	C(4)'-C(5)'-H(5)'	121.3
C(8)-C(9)'-H(9)'	119.2	C(5)'-C(6)'-N(1)'	125.1(4)
C(10)'-C(9)'-H(9)'	119.2	C(5)'-C(6)'-H(6)'	117.5
C(9)'-C(10)'-C(11)	121.5(3)	N(1)'-C(6)'-H(6)'	117.5
C(9)'-C(10)'-H(10)'	119.2	C(2)-N(1)-C(6)	116.0(4)
C(11)-C(10)'-H(10)'	119.2	C(2)'-N(1)'-C(6)'	117.2(4)
C(12)-C(13)'-C(14)'	121.6(4)	C(16)-O(1)-C(7)	119.4(3)

8.13.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(2)	0.0374(19)	0.0299(19)	0.064(3)	0.0044(18)	0.034(2)	0.0038(16)
C(3)	0.066(3)	0.044(2)	0.058(2)	0.001(2)	0.041(2)	0.000(2)
C(4)	0.086(3)	0.039(3)	0.106(4)	0.005(3)	0.065(3)	0.007(2)
C(5)	0.070(3)	0.063(4)	0.113(5)	-0.032(3)	0.054(3)	-0.010(3)
C(6)	0.054(3)	0.086(4)	0.078(3)	-0.025(3)	0.032(3)	-0.001(3)
C(7)	0.0368(18)	0.035(2)	0.054(2)	0.0021(17)	0.0285(18)	0.0044(16)
C(8)	0.0397(19)	0.0354(19)	0.061(2)	-0.0016(17)	0.0366(19)	-0.0025(16)
C(9)	0.047(2)	0.047(2)	0.070(3)	0.001(2)	0.042(2)	0.0075(19)
C(10)	0.057(2)	0.048(2)	0.064(3)	-0.004(2)	0.045(2)	0.007(2)
C(11)	0.048(2)	0.040(2)	0.057(2)	-0.0015(18)	0.039(2)	-0.0041(17)
C(12)	0.047(2)	0.055(2)	0.060(2)	-0.005(2)	0.040(2)	-0.007(2)
C(13)	0.070(3)	0.064(3)	0.071(3)	-0.025(2)	0.050(3)	-0.015(2)
C(14)	0.082(3)	0.092(4)	0.080(4)	-0.043(3)	0.055(3)	-0.032(3)
C(15)	0.063(3)	0.128(5)	0.058(3)	-0.018(4)	0.034(3)	-0.014(3)
C(16)	0.044(2)	0.047(2)	0.053(2)	0.003(2)	0.0296(19)	0.0051(19)
C(17)	0.051(2)	0.064(3)	0.067(3)	0.001(2)	0.037(2)	0.005(2)
C(18)	0.092(4)	0.079(4)	0.190(6)	0.056(4)	0.098(5)	0.045(3)
C(19)	0.086(4)	0.105(4)	0.143(5)	0.003(4)	0.086(4)	0.013(3)
C(9)'	0.050(2)	0.039(2)	0.057(3)	-0.0001(18)	0.039(2)	0.0100(17)
C(10)'	0.042(2)	0.045(2)	0.051(2)	-0.0016(19)	0.0274(19)	0.0063(18)
C(13)'	0.059(3)	0.065(3)	0.059(3)	-0.006(2)	0.033(2)	-0.011(2)
C(14)'	0.070(3)	0.091(4)	0.060(3)	0.005(3)	0.030(3)	0.005(3)
C(2)'	0.050(2)	0.0363(19)	0.053(2)	0.0010(18)	0.0342(19)	-0.0022(18)
C(3)'	0.103(4)	0.037(2)	0.159(5)	0.013(3)	0.106(4)	0.009(3)
C(4)'	0.133(5)	0.050(3)	0.189(6)	0.015(4)	0.133(5)	-0.005(3)
C(5)'	0.087(3)	0.062(3)	0.109(4)	0.003(3)	0.075(3)	-0.011(3)
C(6)'	0.082(3)	0.072(3)	0.097(4)	0.009(3)	0.073(3)	0.006(3)
N(1)	0.057(2)	0.077(3)	0.066(3)	-0.019(2)	0.035(2)	-0.0103(19)
N(1)'	0.073(2)	0.051(2)	0.088(2)	0.0087(18)	0.066(2)	0.0083(18)
O(1)	0.0512(15)	0.0424(15)	0.0715(18)	0.0041(13)	0.0426(15)	0.0069(13)
O(2)	0.0570(17)	0.0624(19)	0.077(2)	0.0166(16)	0.0448(16)	0.0046(15)

8.13.5 Torsionswinkel (deg)

N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.9(6)	O(1)-C(16)-C(17)-C(19)	173.7(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.4(4)	C(9)-C(8)-C(9)′-C(10)′	-2.0(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.3(6)	C(7)-C(8)-C(9)′-C(10)′	170.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(7)	C(8)-C(9)′-C(10)′-C(11)	-0.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	1.0(7)	C(10)-C(11)-C(10)′-C(9)′	2.9(5)
C(3)-C(2)-C(7)-O(1)	-123.0(4)	C(12)-C(11)-C(10)′-C(9)′	-173.0(3)
N(1)-C(2)-C(7)-O(1)	59.5(4)	C(13)-C(12)-C(13)′-C(14)′	-0.1(6)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	4.5(5)	C(11)-C(12)-C(13)′-C(14)′	177.7(4)
N(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-173.0(3)	C(14)-C(15)-C(14)′-C(13)′	-1.2(8)
C(3)-C(2)-C(7)-C(2)′	123.8(4)	C(12)-C(13)′-C(14)′-C(15)	0.8(7)
N(1)-C(2)-C(7)-C(2)′	-53.7(4)	O(1)-C(7)-C(2)′-N(1)′	-157.1(3)
O(1)-C(7)-C(8)-C(9)′	178.6(3)	C(8)-C(7)-C(2)′-N(1)′	84.4(4)
C(2)-C(7)-C(8)-C(9)′	52.5(4)	C(2)-C(7)-C(2)′-N(1)′	-40.5(4)
C(2)′-C(7)-C(8)-C(9)′	-68.2(4)	O(1)-C(7)-C(2)′-C(3)′	27.5(5)
O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-9.4(4)	C(8)-C(7)-C(2)′-C(3)′	-91.0(5)
C(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-135.6(3)	C(2)-C(7)-C(2)′-C(3)′	144.1(4)
C(2)′-C(7)-C(8)-C(9)	103.7(4)	N(1)′-C(2)′-C(3)′-C(4)′	-0.4(8)
C(9)′-C(8)-C(9)-C(10)	1.9(5)	C(7)-C(2)′-C(3)′-C(4)′	174.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-170.2(3)	C(2)′-C(3)′-C(4)′-C(5)′	1.2(9)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.6(6)	C(3)′-C(4)′-C(5)′-C(6)′	-1.3(9)
C(9)-C(10)-C(11)-C(10)′	-3.0(5)	C(4)′-C(5)′-C(6)′-N(1)′	0.7(8)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	172.8(3)	C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	-1.1(5)
C(10)′-C(11)-C(12)-C(13)′	-34.7(5)	C(7)-C(2)-N(1)-C(6)	176.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)′	149.8(4)	C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	0.2(6)
C(10)′-C(11)-C(12)-C(13)	143.2(4)	C(3)′-C(2)′-N(1)′-C(6)′	-0.2(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-32.4(5)	C(7)-C(2)′-N(1)′-C(6)′	-175.7(3)
C(13)′-C(12)-C(13)-C(14)	-0.1(6)	C(5)′-C(6)′-N(1)′-C(2)′	0.1(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-178.1(4)	O(2)-C(16)-O(1)-C(7)	-2.2(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.2(7)	C(17)-C(16)-O(1)-C(7)	178.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(14)′	0.9(8)	C(8)-C(7)-O(1)-C(16)	-70.7(4)
O(2)-C(16)-C(17)-C(18)	172.4(5)	C(2)-C(7)-O(1)-C(16)	58.7(4)
O(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-7.8(6)	C(2)′-C(7)-O(1)-C(16)	174.9(3)
O(2)-C(16)-C(17)-C(19)	-6.1(6)		

8.14 [Pd(C₃H₅)₁NaB₂PyMA]⁺PF₆⁻ 163-PF₆

Summenformel	C ₂₈ H ₂₅ F ₆ N ₂ O ₂ PPd
Molgewicht	673.88 g/mol
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.16 mm ³ , gelbes Prisma
Raumgruppe	P-1 (triklin)
Gitterkonstanten	a = 10.422(2) Å α = 97.360(10)° b = 12.035(2) Å β = 101.980(10)° c = 12.111(2) Å γ = 108.610(10)° V = 1377.0(4) Å ³ z = 2 F(000) = 678
Temperatur	293(2) K
Dichte	1.625 g cm ⁻³

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK _α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega scans
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	9290
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0719
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.1083

_diffn_reflns_limit_h_min	-12
_diffn_reflns_limit_h_max	13
_diffn_reflns_limit_k_min	-14
_diffn_reflns_limit_k_max	15
_diffn_reflns_limit_l_min	-15
_diffn_reflns_limit_l_max	15
_diffn_reflns_theta_min	4.14
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	5486
_reflns_number_gt	3210
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

_refine_special_details

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R- factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.0000P)^2+0.0000P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	5486
_refine_ls_number_parameters	415
_refine_ls_number_restraints	6
_refine_ls_R_factor_all	0.1002
_refine_ls_R_factor_gt	0.0591
_refine_ls_wR_factor_ref	0.0936
_refine_ls_wR_factor_gt	0.0866
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.341
_refine_ls_restrained_S_all	1.345
_refine_ls_shift/su_max	0.486
_refine_ls_shift/su_mean	0.044

8.14.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_k$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.3513(5)	0.2742(5)	0.7171(5)	0.0650(16)
H(1)A	0.3783	0.2501	0.7893	0.078
H(1)B	0.3442	0.2174	0.6496	0.078
C(2)	0.4123(5)	0.3980(5)	0.7163(5)	0.0743(18)
H(2)	0.4513	0.4235	0.6528	0.089
C(3)	0.3917(5)	0.4808(5)	0.7984(5)	0.0683(17)
H(3)A	0.4123	0.5618	0.7854	0.082
H(3)B	0.4227	0.4775	0.8788	0.082
C(4)	0.0036(5)	0.1494(4)	0.5008(5)	0.0489(13)
H(4)	0.0858	0.1587	0.4783	0.059
C(5)	-0.1238(6)	0.0724(5)	0.4259(5)	0.0588(14)
H(5)	-0.1268	0.0303	0.3549	0.071
C(6)	-0.2436(6)	0.0603(4)	0.4591(5)	0.0588(15)
H(6)	-0.3299	0.0100	0.4103	0.071
C(7)	-0.2374(5)	0.1224(4)	0.5652(4)	0.0442(12)

H(7)	-0.3189	0.1160	0.5880	0.053
C(8)	-0.1094(5)	0.1933(4)	0.6356(4)	0.0382(11)
C(9)	-0.0915(4)	0.2698(4)	0.7549(4)	0.0375(11)
C(10)	-0.0698(5)	0.3953(4)	0.7292(4)	0.0459(13)
C(11)	0.0797(6)	0.5572(5)	0.6765(5)	0.0694(17)
H(11)	0.1651	0.5959	0.6616	0.083
C(12)	-0.0210(8)	0.6100(5)	0.6655(6)	0.084(2)
H(12)	-0.0019	0.6844	0.6451	0.101
C(13)	-0.1487(7)	0.5534(6)	0.6847(6)	0.087(2)
H(13)	-0.2172	0.5880	0.6770	0.105
C(14)	-0.1727(5)	0.4444(5)	0.7155(5)	0.0640(16)
H(14)	-0.2593	0.4034	0.7272	0.077
C(15)	0.0275(4)	0.2628(4)	0.8504(4)	0.0405(12)
C(16)	0.1153(5)	0.3646(4)	0.9298(4)	0.0504(13)
H(16)	0.1023	0.4369	0.9246	0.060
C(17)	0.2238(5)	0.3624(5)	1.0182(5)	0.0584(15)
H(17)	0.2807	0.4325	1.0717	0.070
C(18)	0.2470(5)	0.2597(6)	1.0268(5)	0.0640(16)
H(18)	0.3221	0.2604	1.0842	0.077
C(19)	0.1581(5)	0.1503(5)	0.9494(4)	0.0469(13)
C(20)	0.0440(5)	0.1498(4)	0.8621(4)	0.0387(11)
C(21)	-0.0528(5)	0.0364(4)	0.7952(4)	0.0462(12)
H(21)	-0.1318	0.0324	0.7401	0.055
C(22)	-0.0294(5)	-0.0667(4)	0.8120(5)	0.0536(14)
H(22)	-0.0924	-0.1400	0.7670	0.064
C(23)	0.0874(6)	-0.0640(5)	0.8954(5)	0.0601(15)
H(23)	0.1016	-0.1350	0.9049	0.072
C(24)	0.1786(5)	0.0408(6)	0.9617(5)	0.0606(15)
H(24)	0.2564	0.0419	1.0165	0.073
C(25)	-0.2448(5)	0.2624(5)	0.8822(5)	0.0530(14)
C(26)	-0.3708(5)	0.1829(5)	0.9088(5)	0.0564(14)
C(27)	-0.4486(6)	0.0775(5)	0.8420(6)	0.0834(19)
H(27)A	-0.5264	0.0289	0.8612	0.100
H(27)B	-0.4257	0.0516	0.7756	0.100
C(28)	-0.3985(6)	0.2313(6)	1.0150(6)	0.101(2)
H(28)A	-0.4821	0.1757	1.0257	0.121
H(28)B	-0.4109	0.3063	1.0094	0.121
H(28)C	-0.3206	0.2438	1.0796	0.121
N(1)	0.0116(4)	0.2109(3)	0.6049(3)	0.0395(9)
N(2)	0.0566(4)	0.4506(3)	0.7083(3)	0.0478(10)
O(1)	-0.2260(3)	0.2180(2)	0.7807(3)	0.0440(8)
O(2)	-0.1655(4)	0.3554(3)	0.9450(3)	0.0743(12)
P(1)	0.46658(18)	0.24461(15)	0.39743(16)	0.0685(5)
F(1)A	0.3273(18)	0.247(2)	0.426(3)	0.164(11)
F(1)B	0.3191(11)	0.2042(19)	0.4241(16)	0.096(5)
F(2)A	0.516(2)	0.234(2)	0.5275(11)	0.127(8)
F(2)B	0.548(2)	0.294(3)	0.5220(12)	0.211(16)
F(3)A	0.527(3)	0.3810(11)	0.4564(16)	0.195(9)
F(3)B	0.4523(19)	0.3575(14)	0.360(3)	0.198(11)
F(4)A	0.6230(15)	0.2871(19)	0.392(2)	0.118(7)
F(4)B	0.5964(13)	0.246(2)	0.353(2)	0.122(7)
F(5)A	0.4183(18)	0.279(2)	0.2836(13)	0.211(12)
F(5)B	0.3861(14)	0.1781(17)	0.2670(8)	0.123(5)
F(6)A	0.420(3)	0.1140(10)	0.355(3)	0.219(13)
F(6)B	0.4709(17)	0.1223(10)	0.4161(17)	0.110(7)
Pd(1)	0.19523(4)	0.35367(4)	0.70360(4)	0.05571(18)

8.14.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.424(7)	C(17)-C(18)	1.345(7)
C(1)-Pd(1)	2.124(5)	C(17)-H(17)	0.9300
C(1)-H(1)A	0.9700	C(18)-C(19)	1.420(7)
C(1)-H(1)B	0.9700	C(18)-H(18)	0.9300
C(2)-C(3)	1.414(7)	C(19)-C(24)	1.422(7)
C(2)-Pd(1)	2.119(5)	C(19)-C(20)	1.415(6)
C(2)-H(2)	0.9800	C(20)-C(21)	1.427(6)
C(3)-Pd(1)	2.104(5)	C(21)-C(22)	1.369(6)
C(3)-H(3)A	0.9700	C(21)-H(21)	0.9300
C(3)-H(3)B	0.9700	C(22)-C(23)	1.400(7)
C(4)-N(1)	1.350(6)	C(22)-H(22)	0.9300
C(4)-C(5)	1.394(6)	C(23)-C(24)	1.341(6)
C(4)-H(4)	0.9300	C(23)-H(23)	0.9300
C(5)-C(6)	1.360(7)	C(24)-H(24)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(25)-O(2)	1.202(5)
C(6)-C(7)	1.379(6)	C(25)-O(1)	1.355(6)
C(6)-H(6)	0.9300	C(25)-C(26)	1.482(7)
C(7)-C(8)	1.360(6)	C(26)-C(27)	1.315(7)
C(7)-H(7)	0.9300	C(26)-C(28)	1.465(8)
C(8)-N(1)	1.349(5)	C(27)-H(27)A	0.9300
C(8)-C(9)	1.551(6)	C(27)-H(27)B	0.9300
C(9)-O(1)	1.458(5)	C(28)-H(28)A	0.9600
C(9)-C(15)	1.543(6)	C(28)-H(28)B	0.9600
C(9)-C(10)	1.537(6)	C(28)-H(28)C	0.9600
C(10)-N(2)	1.365(5)	N(1)-Pd(1)	2.114(3)
C(10)-C(14)	1.372(6)	N(2)-Pd(1)	2.132(4)
C(11)-N(2)	1.348(6)	P(1)-F(5)A	1.520(10)
C(11)-C(12)	1.383(7)	P(1)-F(2)B	1.504(12)
C(11)-H(11)	0.9300	P(1)-F(6)A	1.475(11)
C(12)-C(13)	1.371(8)	P(1)-F(6)B	1.530(9)
C(12)-H(12)	0.9300	P(1)-F(3)B	1.528(11)
C(13)-C(14)	1.370(7)	P(1)-F(4)B	1.555(11)
C(13)-H(13)	0.9300	P(1)-F(1)B	1.572(9)
C(14)-H(14)	0.9300	P(1)-F(1)A	1.571(13)
C(15)-C(16)	1.372(6)	P(1)-F(4)A	1.563(11)
C(15)-C(20)	1.445(6)	P(1)-F(3)A	1.567(12)
C(16)-C(17)	1.396(7)	P(1)-F(5)B	1.593(10)
C(16)-H(16)	0.9300	P(1)-F(2)A	1.585(11)

8.14.3 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-Pd(1)	70.2(3)	N(1)-C(4)-C(5)	122.2(5)
C(2)-C(1)-H(1)A	116.6	N(1)-C(4)-H(4)	118.9
Pd(1)-C(1)-H(1)A	116.6	C(5)-C(4)-H(4)	118.9
C(2)-C(1)-H(1)B	116.6	C(6)-C(5)-C(4)	118.5(5)
Pd(1)-C(1)-H(1)B	116.6	C(6)-C(5)-H(5)	120.8
H(1)A-C(1)-H(1)B	113.6	C(4)-C(5)-H(5)	120.8
C(1)-C(2)-C(3)	117.1(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120.1(5)
C(1)-C(2)-Pd(1)	70.6(3)	C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(3)-C(2)-Pd(1)	69.9(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.0
C(1)-C(2)-H(2)	121.0	C(6)-C(7)-C(8)	118.5(5)
C(3)-C(2)-H(2)	121.0	C(6)-C(7)-H(7)	120.7
Pd(1)-C(2)-H(2)	121.0	C(8)-C(7)-H(7)	120.7
C(2)-C(3)-Pd(1)	71.0(3)	N(1)-C(8)-C(7)	123.4(4)
C(2)-C(3)-H(3)A	116.5	N(1)-C(8)-C(9)	114.0(4)
Pd(1)-C(3)-H(3)A	116.5	C(7)-C(8)-C(9)	122.5(4)
C(2)-C(3)-H(3)B	116.5	O(1)-C(9)-C(8)	104.1(3)
Pd(1)-C(3)-H(3)B	116.5	O(1)-C(9)-C(15)	109.8(4)
H(3)A-C(3)-H(3)B	113.5	C(8)-C(9)-C(15)	112.8(4)

O(1)-C(9)-C(10)	111.6(3)	C(26)-C(28)-H(28)C	109.5
C(8)-C(9)-C(10)	102.8(4)	H(28)A-C(28)-H(28)C	109.5
C(15)-C(9)-C(10)	114.9(4)	H(28)B-C(28)-H(28)C	109.5
N(2)-C(10)-C(14)	121.4(5)	C(4)-N(1)-C(8)	117.3(4)
N(2)-C(10)-C(9)	114.6(4)	C(4)-N(1)-Pd(1)	122.4(3)
C(14)-C(10)-C(9)	123.7(5)	C(8)-N(1)-Pd(1)	119.3(3)
N(2)-C(11)-C(12)	121.4(6)	C(11)-N(2)-C(10)	118.2(4)
N(2)-C(11)-H(11)	119.3	C(11)-N(2)-Pd(1)	122.8(4)
C(12)-C(11)-H(11)	119.3	C(10)-N(2)-Pd(1)	118.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.3(6)	C(25)-O(1)-C(9)	119.5(3)
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	F(5)A-P(1)-F(2)B	144.1(14)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	F(5)A-P(1)-F(6)A	98.1(12)
C(12)-C(13)-C(14)	118.2(6)	F(2)B-P(1)-F(6)A	117.5(16)
C(12)-C(13)-H(13)	120.9	F(5)A-P(1)-F(6)B	127.5(11)
C(14)-C(13)-H(13)	120.9	F(2)B-P(1)-F(6)B	87.3(14)
C(10)-C(14)-C(13)	120.5(6)	F(6)A-P(1)-F(6)B	30.6(13)
C(10)-C(14)-H(14)	119.8	F(5)A-P(1)-F(3)B	44.0(9)
C(13)-C(14)-H(14)	119.8	F(2)B-P(1)-F(3)B	101.2(15)
C(16)-C(15)-C(20)	118.9(4)	F(6)A-P(1)-F(3)B	141.1(15)
C(16)-C(15)-C(9)	119.6(4)	F(6)B-P(1)-F(3)B	171.5(13)
C(20)-C(15)-C(9)	121.4(4)	F(5)A-P(1)-F(4)B	83.8(15)
C(15)-C(16)-C(17)	121.6(5)	F(2)B-P(1)-F(4)B	95.3(13)
C(15)-C(16)-H(16)	119.2	F(6)A-P(1)-F(4)B	83.4(12)
C(17)-C(16)-H(16)	119.2	F(6)B-P(1)-F(4)B	80.4(13)
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(5)	F(3)B-P(1)-F(4)B	97.8(13)
C(18)-C(17)-H(17)	119.7	F(5)A-P(1)-F(1)B	96.2(11)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7	F(2)B-P(1)-F(1)B	94.4(12)
C(17)-C(18)-C(19)	120.8(5)	F(6)A-P(1)-F(1)B	80.0(12)
C(17)-C(18)-H(18)	119.6	F(6)B-P(1)-F(1)B	86.4(11)
C(19)-C(18)-H(18)	119.6	F(3)B-P(1)-F(1)B	93.7(9)
C(18)-C(19)-C(24)	120.8(5)	F(4)B-P(1)-F(1)B	163.2(11)
C(18)-C(19)-C(20)	119.3(5)	F(5)A-P(1)-F(1)A	88.3(14)
C(24)-C(19)-C(20)	119.8(4)	F(2)B-P(1)-F(1)A	91.4(14)
C(21)-C(20)-C(15)	123.8(4)	F(6)A-P(1)-F(1)A	97.4(13)
C(21)-C(20)-C(19)	117.6(4)	F(6)B-P(1)-F(1)A	104.2(13)
C(15)-C(20)-C(19)	118.4(4)	F(3)B-P(1)-F(1)A	76.7(12)
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(5)	F(4)B-P(1)-F(1)A	172.1(15)
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	F(1)B-P(1)-F(1)A	18.2(17)
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	F(5)A-P(1)-F(4)A	92.4(12)
C(21)-C(22)-C(23)	121.4(5)	F(2)B-P(1)-F(4)A	76.7(13)
C(21)-C(22)-H(22)	119.3	F(6)A-P(1)-F(4)A	102.0(12)
C(23)-C(22)-H(22)	119.3	F(6)B-P(1)-F(4)A	90.9(12)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(5)	F(3)B-P(1)-F(4)A	90.2(11)
C(24)-C(23)-H(23)	120.0	F(4)B-P(1)-F(4)A	21.8(12)
C(22)-C(23)-H(23)	120.0	F(1)B-P(1)-F(4)A	170.9(12)
C(23)-C(24)-C(19)	120.9(5)	F(1)A-P(1)-F(4)A	160.3(12)
C(23)-C(24)-H(24)	119.6	F(5)A-P(1)-F(3)A	88.5(10)
C(19)-C(24)-H(24)	119.6	F(2)B-P(1)-F(3)A	55.8(12)
O(2)-C(25)-O(1)	123.2(5)	F(6)A-P(1)-F(3)A	173.2(14)
O(2)-C(25)-C(26)	123.8(5)	F(6)B-P(1)-F(3)A	142.6(9)
O(1)-C(25)-C(26)	113.0(4)	F(3)B-P(1)-F(3)A	45.7(9)
C(27)-C(26)-C(28)	123.9(5)	F(4)B-P(1)-F(3)A	95.9(11)
C(27)-C(26)-C(25)	121.7(5)	F(1)B-P(1)-F(3)A	100.8(12)
C(28)-C(26)-C(25)	114.3(5)	F(1)A-P(1)-F(3)A	84.3(14)
C(26)-C(27)-H(27)A	120.0	F(4)A-P(1)-F(3)A	76.1(12)
C(26)-C(27)-H(27)B	120.0	F(5)A-P(1)-F(5)B	42.3(7)
H(27)A-C(27)-H(27)B	120.0	F(2)B-P(1)-F(5)B	172.8(14)
C(26)-C(28)-H(28)A	109.5	F(6)A-P(1)-F(5)B	55.8(11)
C(26)-C(28)-H(28)B	109.5	F(6)B-P(1)-F(5)B	85.8(7)
H(28)A-C(28)-H(28)B	109.5	F(3)B-P(1)-F(5)B	85.7(12)

F(4)B-P(1)-F(5)B	81.8(9)	F(4)A-P(1)-F(2)A	89.4(12)
F(1)B-P(1)-F(5)B	87.0(9)	F(3)A-P(1)-F(2)A	80.7(11)
F(1)A-P(1)-F(5)B	92.1(12)	F(5)B-P(1)-F(2)A	148.1(10)
F(4)A-P(1)-F(5)B	101.6(10)	C(3)-Pd(1)-N(1)	172.68(18)
F(3)A-P(1)-F(5)B	130.8(9)	C(3)-Pd(1)-C(2)	39.11(19)
F(5)A-P(1)-F(2)A	168.3(13)	N(1)-Pd(1)-C(2)	134.2(2)
F(2)B-P(1)-F(2)A	26.1(16)	C(3)-Pd(1)-C(1)	69.9(2)
F(6)A-P(1)-F(2)A	92.8(12)	N(1)-Pd(1)-C(1)	102.84(18)
F(6)B-P(1)-F(2)A	64.0(9)	C(2)-Pd(1)-C(1)	39.21(19)
F(3)B-P(1)-F(2)A	124.4(14)	C(3)-Pd(1)-N(2)	103.25(18)
F(4)B-P(1)-F(2)A	101.6(12)	N(1)-Pd(1)-N(2)	84.07(14)
F(1)B-P(1)-F(2)A	81.6(10)	C(2)-Pd(1)-N(2)	135.8(2)
F(1)A-P(1)-F(2)A	86.2(13)	C(1)-Pd(1)-N(2)	172.71(19)

8.14.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.059(4)	0.075(4)	0.078(4)	0.025(3)	0.024(3)	0.040(3)
C(2)	0.044(4)	0.077(4)	0.087(5)	0.008(4)	0.023(3)	0.001(3)
C(3)	0.050(4)	0.067(4)	0.068(4)	-0.011(3)	0.012(3)	0.006(3)
C(4)	0.059(4)	0.045(3)	0.055(4)	0.021(3)	0.026(3)	0.024(3)
C(5)	0.070(4)	0.060(3)	0.044(3)	0.007(3)	0.012(3)	0.024(3)
C(6)	0.054(4)	0.055(3)	0.059(4)	0.002(3)	0.005(3)	0.018(3)
C(7)	0.043(3)	0.046(3)	0.048(3)	0.010(3)	0.014(3)	0.021(2)
C(8)	0.049(3)	0.031(2)	0.036(3)	0.008(2)	0.009(2)	0.018(2)
C(9)	0.038(3)	0.032(3)	0.046(3)	0.010(2)	0.016(2)	0.014(2)
C(10)	0.053(3)	0.041(3)	0.052(3)	0.012(3)	0.020(3)	0.023(2)
C(11)	0.080(4)	0.050(3)	0.077(4)	0.020(3)	0.024(3)	0.018(3)
C(12)	0.113(6)	0.053(4)	0.106(6)	0.035(4)	0.037(4)	0.044(4)
C(13)	0.101(5)	0.071(4)	0.107(6)	0.026(4)	0.019(4)	0.056(4)
C(14)	0.060(4)	0.054(4)	0.083(4)	0.014(3)	0.018(3)	0.028(3)
C(15)	0.035(3)	0.044(3)	0.040(3)	0.005(2)	0.014(2)	0.011(2)
C(16)	0.048(3)	0.046(3)	0.050(3)	0.003(3)	0.008(3)	0.011(2)
C(17)	0.045(3)	0.069(4)	0.044(3)	-0.008(3)	0.006(3)	0.008(3)
C(18)	0.051(4)	0.098(5)	0.048(4)	0.029(4)	0.014(3)	0.028(3)
C(19)	0.046(3)	0.054(3)	0.043(3)	0.011(3)	0.016(3)	0.018(3)
C(20)	0.042(3)	0.043(3)	0.033(3)	0.006(2)	0.017(2)	0.014(2)
C(21)	0.059(3)	0.044(3)	0.044(3)	0.015(3)	0.021(3)	0.024(3)
C(22)	0.068(4)	0.044(3)	0.056(4)	0.010(3)	0.026(3)	0.024(3)
C(23)	0.079(4)	0.064(4)	0.066(4)	0.032(3)	0.034(3)	0.047(3)
C(24)	0.059(4)	0.084(4)	0.056(4)	0.031(3)	0.019(3)	0.039(3)
C(25)	0.054(4)	0.046(3)	0.067(4)	0.005(3)	0.025(3)	0.023(3)
C(26)	0.048(3)	0.057(3)	0.071(4)	0.010(3)	0.026(3)	0.023(3)
C(27)	0.071(4)	0.070(4)	0.105(5)	0.014(4)	0.044(4)	0.008(3)
C(28)	0.072(5)	0.119(5)	0.109(6)	0.005(5)	0.057(4)	0.018(4)
N(1)	0.048(3)	0.039(2)	0.037(2)	0.0130(19)	0.015(2)	0.0188(18)
N(2)	0.055(3)	0.033(2)	0.060(3)	0.014(2)	0.022(2)	0.0163(19)
O(1)	0.0396(19)	0.0407(18)	0.051(2)	0.0019(16)	0.0173(16)	0.0127(14)
O(2)	0.067(3)	0.058(2)	0.084(3)	-0.018(2)	0.035(2)	0.0086(19)
P(1)	0.0656(12)	0.0655(11)	0.0765(14)	0.0208(10)	0.0209(10)	0.0224(9)
F(1)A	0.142(15)	0.23(3)	0.192(17)	0.067(15)	0.063(13)	0.138(16)
F(1)B	0.035(6)	0.150(12)	0.098(9)	0.050(8)	0.023(5)	0.011(6)
F(2)A	0.114(13)	0.23(2)	0.094(14)	0.077(16)	0.039(11)	0.111(15)
F(2)B	0.128(12)	0.29(3)	0.108(19)	-0.111(18)	-0.039(13)	0.032(17)
F(3)A	0.27(2)	0.069(7)	0.172(17)	-0.008(8)	-0.025(12)	0.021(9)
F(3)B	0.153(16)	0.086(11)	0.41(4)	0.102(15)	0.103(19)	0.076(11)
F(4)A	0.082(8)	0.110(15)	0.135(15)	0.023(11)	0.052(8)	-0.015(7)
F(4)B	0.067(8)	0.117(14)	0.178(19)	-0.001(10)	0.056(10)	0.025(8)
F(5)A	0.228(16)	0.21(2)	0.091(11)	0.110(14)	-0.033(9)	-0.038(16)
F(5)B	0.126(9)	0.186(15)	0.066(7)	0.042(9)	0.008(6)	0.070(10)
F(6)A	0.28(3)	0.055(10)	0.27(3)	-0.070(14)	0.17(2)	-0.022(11)

F(6)B	0.112(8)	0.079(12)	0.143(16)	0.069(12)	0.017(8)	0.034(8)
Pd(1)	0.0522(3)	0.0496(3)	0.0653(3)	0.0117(2)	0.0208(2)	0.01503(19)

8.14.5 Torsionswinkel (deg)

Pd(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.8(5)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-3.3(8)
C(1)-C(2)-C(3)-Pd(1)	-54.1(4)	O(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-174.6(6)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	0.6(7)	O(1)-C(25)-C(26)-C(27)	3.8(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(8)	O(2)-C(25)-C(26)-C(28)	4.8(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.4(7)	O(1)-C(25)-C(26)-C(28)	-176.9(5)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	3.5(7)	C(5)-C(4)-N(1)-C(8)	1.3(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	178.1(4)	C(5)-C(4)-N(1)-Pd(1)	-166.8(3)
N(1)-C(8)-C(9)-O(1)	-168.0(3)	C(7)-C(8)-N(1)-C(4)	-3.4(6)
C(7)-C(8)-C(9)-O(1)	16.9(5)	C(9)-C(8)-N(1)-C(4)	-178.4(4)
N(1)-C(8)-C(9)-C(15)	-48.9(5)	C(7)-C(8)-N(1)-Pd(1)	165.1(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(15)	136.0(4)	C(9)-C(8)-N(1)-Pd(1)	-9.9(5)
N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	75.5(4)	C(12)-C(11)-N(2)-C(10)	0.3(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-99.6(5)	C(12)-C(11)-N(2)-Pd(1)	171.1(4)
O(1)-C(9)-C(10)-N(2)	177.8(4)	C(14)-C(10)-N(2)-C(11)	1.7(7)
C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	-71.2(5)	C(9)-C(10)-N(2)-C(11)	175.1(4)
C(15)-C(9)-C(10)-N(2)	51.8(5)	C(14)-C(10)-N(2)-Pd(1)	-169.6(4)
O(1)-C(9)-C(10)-C(14)	-9.0(6)	C(9)-C(10)-N(2)-Pd(1)	3.9(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(14)	102.1(5)	O(2)-C(25)-O(1)-C(9)	12.9(7)
C(15)-C(9)-C(10)-C(14)	-134.9(5)	C(26)-C(25)-O(1)-C(9)	-165.5(4)
N(2)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.4(10)	C(8)-C(9)-O(1)-C(25)	178.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.5(10)	C(15)-C(9)-O(1)-C(25)	57.0(5)
N(2)-C(10)-C(14)-C(13)	-2.6(8)	C(10)-C(9)-O(1)-C(25)	-71.7(5)
C(9)-C(10)-C(14)-C(13)	-175.4(5)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(1)	26.3(18)
C(12)-C(13)-C(14)-C(10)	1.5(9)	C(2)-C(3)-Pd(1)-C(1)	31.0(4)
O(1)-C(9)-C(15)-C(16)	-105.4(4)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(2)	-151.5(4)
C(8)-C(9)-C(15)-C(16)	138.9(4)	C(4)-N(1)-Pd(1)-C(3)	-50.4(17)
C(10)-C(9)-C(15)-C(16)	21.5(6)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(3)	141.7(15)
O(1)-C(9)-C(15)-C(20)	71.2(5)	C(4)-N(1)-Pd(1)-C(2)	-27.5(5)
C(8)-C(9)-C(15)-C(20)	-44.5(6)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(2)	164.6(4)
C(10)-C(9)-C(15)-C(20)	-161.9(4)	C(4)-N(1)-Pd(1)-C(1)	-55.0(4)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	2.9(7)	C(8)-N(1)-Pd(1)-C(1)	137.1(3)
C(9)-C(15)-C(16)-C(17)	179.6(4)	C(4)-N(1)-Pd(1)-N(2)	127.4(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.2(8)	C(8)-N(1)-Pd(1)-N(2)	-40.5(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.7(8)	C(1)-C(2)-Pd(1)-C(3)	130.1(6)
C(17)-C(18)-C(19)-C(24)	-177.1(5)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(1)	-45.4(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.1(8)	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(1)	-175.5(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(21)	170.8(4)	C(3)-C(2)-Pd(1)-C(1)	-130.1(6)
C(9)-C(15)-C(20)-C(21)	-5.8(7)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(2)	171.9(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-5.4(7)	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(2)	41.8(5)
C(9)-C(15)-C(20)-C(19)	178.0(4)	C(2)-C(1)-Pd(1)-C(3)	-30.9(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-172.5(4)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(1)	148.5(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	4.7(7)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(2)	-50.4(17)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	4.0(7)	C(11)-N(2)-Pd(1)-C(3)	52.8(4)
C(24)-C(19)-C(20)-C(15)	-178.9(4)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(3)	-136.4(4)
C(15)-C(20)-C(21)-C(22)	-179.8(5)	C(11)-N(2)-Pd(1)-N(1)	-126.9(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-3.6(7)	C(10)-N(2)-Pd(1)-N(1)	43.9(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.0(7)	C(11)-N(2)-Pd(1)-C(2)	27.2(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.6(8)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(2)	-162.0(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.6(8)	C(11)-N(2)-Pd(1)-C(1)	71.6(17)
C(18)-C(19)-C(24)-C(23)	173.9(5)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(1)	-117.6(15)

8.15 [Pd(C₃H₅)₃,5MB2PyMA]⁺PF₆⁻ 177

Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ F ₄ N ₂ O ₃ PPd
Molgewicht	630.88 g/mol
Kristallgröße	0.56 x 0.48 x 0.24 mm ³ , farbloses Prisma
Raumgruppe	P2 ₁ /c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 13.745(1) \text{ \AA}$ $b = 15.315(1) \text{ \AA}$ $c = 14.100(1) \text{ \AA}$ $V = 2792.7(3) \text{ \AA}^3$
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.501 g cm ⁻³
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 109.799(8)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 4 \text{ F}(000) = 1280$

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK\alpha
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Xcalibur
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	19689
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0494
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0535
_diffn_reflns_limit_h_min	-17
_diffn_reflns_limit_h_max	14
_diffn_reflns_limit_k_min	-19
_diffn_reflns_limit_k_max	18
_diffn_reflns_limit_l_min	-15
_diffn_reflns_limit_l_max	17
_diffn_reflns_theta_min	4.12
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	5626
_reflns_number_gt	3218
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2) + (0.0892P)^2 + 0.0000P$] where $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_number_reflns	5626
_refine_ls_number_parameters	340
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0894
_refine_ls_R_factor_gt	0.0520
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1556
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1367

_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.952
_refine_ls_restrained_S_all	0.952
_refine_ls_shift/su_max	0.020
_refine_ls_shift/su_mean	0.003

8.15.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.8987(5)	0.6108(4)	0.2798(5)	0.105(2)
H(1)A	0.8783	0.6465	0.3267	0.127
H(1)B	0.9683	0.5876	0.3080	0.127
C(2)	0.8691(6)	0.6397(4)	0.1822(7)	0.118(2)
H(2)	0.8318	0.6952	0.1650	0.142
C(3)	0.8715(5)	0.5858(5)	0.1064(5)	0.1017(19)
H(3)A	0.9377	0.5595	0.1129	0.122
H(3)B	0.8328	0.6046	0.0383	0.122
C(4)	0.7252(3)	0.3366(3)	0.2046(3)	0.0495(10)
C(5)	0.6891(3)	0.3886(3)	0.2786(3)	0.0503(10)
C(6)	0.6304(3)	0.3535(3)	0.3307(3)	0.0643(12)
H(6)	0.6131	0.2945	0.3242	0.077
C(7)	0.5972(4)	0.4062(4)	0.3928(4)	0.0807(15)
H(7)	0.5550	0.3837	0.4263	0.097
C(8)	0.6275(4)	0.4939(4)	0.4051(4)	0.0818(15)
H(8)	0.6091	0.5301	0.4492	0.098
C(9)	0.6844(4)	0.5238(3)	0.3505(4)	0.0700(13)
H(9)	0.7031	0.5824	0.3565	0.084
C(10)	0.6589(3)	0.3678(3)	0.0991(3)	0.0501(10)
C(11)	0.5810(3)	0.3182(3)	0.0329(3)	0.0636(12)
H(11)	0.5654	0.2628	0.0508	0.076
C(12)	0.5263(4)	0.3535(4)	-0.0616(3)	0.0804(15)
H(12)	0.4739	0.3215	-0.1077	0.097
C(13)	0.5497(4)	0.4341(4)	-0.0859(4)	0.0782(14)
H(13)	0.5149	0.4574	-0.1492	0.094
C(14)	0.6258(4)	0.4817(3)	-0.0154(3)	0.0691(13)
H(14)	0.6399	0.5381	-0.0313	0.083
C(15)	0.8407(3)	0.3456(3)	0.2197(3)	0.0503(10)
C(16)	0.8751(3)	0.3259(3)	0.1410(3)	0.0548(10)
H(16)	0.8278	0.3084	0.0795	0.066
C(17)	0.9789(4)	0.3319(3)	0.1517(4)	0.0672(12)
C(18)	1.0482(3)	0.3577(3)	0.2434(4)	0.0673(13)
H(18)	1.1179	0.3624	0.2510	0.081
C(19)	1.0163(3)	0.3771(3)	0.3250(3)	0.0654(12)
C(20)	0.9121(3)	0.3709(3)	0.3108(3)	0.0571(10)
H(20)	0.8892	0.3841	0.3641	0.068
C(21)	1.0169(4)	0.3118(5)	0.0653(4)	0.0997(19)
H(21)A	0.9839	0.3503	0.0100	0.120
H(21)B	1.0005	0.2524	0.0442	0.120
H(21)C	1.0904	0.3200	0.0868	0.120
C(22)	1.0934(4)	0.4046(4)	0.4247(4)	0.0975(18)
H(22)A	1.1273	0.4572	0.4160	0.117
H(22)B	1.1438	0.3592	0.4498	0.117
H(22)C	1.0581	0.4148	0.4720	0.117
C(23)	0.7503(4)	0.1940(3)	0.2840(4)	0.0652(12)
C(24)	0.7327(4)	0.0988(3)	0.2617(4)	0.0757(13)
C(25)	0.6564(7)	0.0736(4)	0.1777(6)	0.141(3)
H(25)A	0.6406	0.0147	0.1660	0.169
H(25)B	0.6193	0.1151	0.1313	0.169
C(26)	0.7955(5)	0.0419(4)	0.3389(5)	0.106(2)
H(26)A	0.7814	0.0519	0.4001	0.127
H(26)B	0.8672	0.0534	0.3500	0.127

H(26)C	0.7801	-0.0177	0.3182	0.127
N(1)	0.7158(3)	0.4734(2)	0.2874(3)	0.0560(9)
N(2)	0.6802(3)	0.4488(2)	0.0755(2)	0.0570(9)
O(1)	0.6997(2)	0.24469(17)	0.2046(2)	0.0560(7)
O(2)	0.8031(3)	0.2225(2)	0.3641(3)	0.0859(11)
F(1)	0.4429(3)	0.2228(3)	0.1951(3)	0.1367(14)
F(2)	0.4037(4)	0.3660(3)	0.1761(4)	0.1677(19)
F(3)	0.2891(4)	0.2626(4)	0.0629(3)	0.198(2)
F(4)	0.3041(5)	0.2730(5)	0.2412(4)	0.213(3)
P(1)	0.34613(11)	0.27981(9)	0.16434(10)	0.0724(4)
Pd(1)	0.78616(3)	0.52646(2)	0.18757(3)	0.06369(18)
O(3)	0.3786(4)	0.3387(3)	0.4400(4)	0.1157(16)
H(31)O	0.342(6)	0.306(5)	0.467(6)	0.139
H(32)O	0.352(6)	0.315(5)	0.383(5)	0.139

8.15.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.369(9)	C(15)-C(20)	1.381(5)
C(1)-Pd(1)	2.095(5)	C(16)-C(17)	1.386(6)
C(1)-H(1)A	0.9700	C(16)-H(16)	0.9300
C(1)-H(1)B	0.9700	C(17)-C(18)	1.379(6)
C(2)-C(3)	1.360(9)	C(17)-C(21)	1.510(7)
C(2)-Pd(1)	2.091(5)	C(18)-C(19)	1.395(6)
C(2)-H(2)	0.9800	C(18)-H(18)	0.9300
C(3)-Pd(1)	2.103(5)	C(19)-C(20)	1.381(6)
C(3)-H(3)A	0.9700	C(19)-C(22)	1.506(6)
C(3)-H(3)B	0.9700	C(20)-H(20)	0.9300
C(4)-O(1)	1.451(5)	C(21)-H(21)A	0.9600
C(4)-C(5)	1.522(6)	C(21)-H(21)B	0.9600
C(4)-C(10)	1.535(5)	C(21)-H(21)C	0.9600
C(4)-C(15)	1.536(6)	C(22)-H(22)A	0.9600
C(5)-N(1)	1.343(5)	C(22)-H(22)B	0.9600
C(5)-C(6)	1.373(6)	C(22)-H(22)C	0.9600
C(6)-C(7)	1.378(7)	C(23)-O(2)	1.199(5)
C(6)-H(6)	0.9300	C(23)-O(1)	1.346(5)
C(7)-C(8)	1.398(8)	C(23)-C(24)	1.493(7)
C(7)-H(7)	0.9300	C(24)-C(25)	1.346(8)
C(8)-C(9)	1.351(7)	C(24)-C(26)	1.433(7)
C(8)-H(8)	0.9300	C(25)-H(25)A	0.9300
C(9)-N(1)	1.354(6)	C(25)-H(25)B	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300	C(26)-H(26)A	0.9600
C(10)-N(2)	1.342(5)	C(26)-H(26)B	0.9600
C(10)-C(11)	1.386(6)	C(26)-H(26)C	0.9600
C(11)-C(12)	1.398(6)	N(1)-Pd(1)	2.121(4)
C(11)-H(11)	0.9300	N(2)-Pd(1)	2.115(4)
C(12)-C(13)	1.348(7)	F(1)-P(1)	1.527(4)
C(12)-H(12)	0.9300	F(2)-P(1)	1.518(4)
C(13)-C(14)	1.382(7)	F(3)-P(1)	1.403(4)
C(13)-H(13)	0.9300	F(4)-P(1)	1.394(5)
C(14)-N(2)	1.343(5)	O(3)-H(31)O	0.88(7)
C(14)-H(14)	0.9300	O(3)-H(32)O	0.85(7)
C(15)-C(16)	1.379(6)		

8.15.3 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-Pd(1)	70.7(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.1(7)
C(2)-C(1)-H(1)A	116.5	C(3)-C(2)-Pd(1)	71.5(3)
Pd(1)-C(1)-H(1)A	116.5	C(1)-C(2)-Pd(1)	71.1(3)
C(2)-C(1)-H(1)B	116.5	C(3)-C(2)-H(2)	118.8
Pd(1)-C(1)-H(1)B	116.5	C(1)-C(2)-H(2)	118.8
H(1)A-C(1)-H(1)B	113.5	Pd(1)-C(2)-H(2)	118.8

C(2)-C(3)-Pd(1)	70.6(3)	C(18)-C(19)-C(22)	120.8(4)
C(2)-C(3)-H(3)A	116.6	C(15)-C(20)-C(19)	122.0(4)
Pd(1)-C(3)-H(3)A	116.6	C(15)-C(20)-H(20)	119.0
C(2)-C(3)-H(3)B	116.6	C(19)-C(20)-H(20)	119.0
Pd(1)-C(3)-H(3)B	116.6	C(17)-C(21)-H(21)A	109.5
H(3)A-C(3)-H(3)B	113.6	C(17)-C(21)-H(21)B	109.5
O(1)-C(4)-C(5)	111.9(3)	H(21)A-C(21)-H(21)B	109.5
O(1)-C(4)-C(10)	103.8(3)	C(17)-C(21)-H(21)C	109.5
C(5)-C(4)-C(10)	106.1(3)	H(21)A-C(21)-H(21)C	109.5
O(1)-C(4)-C(15)	109.0(3)	H(21)B-C(21)-H(21)C	109.5
C(5)-C(4)-C(15)	114.8(3)	C(19)-C(22)-H(22)A	109.5
C(10)-C(4)-C(15)	110.7(3)	C(19)-C(22)-H(22)B	109.5
N(1)-C(5)-C(6)	121.4(4)	H(22)A-C(22)-H(22)B	109.5
N(1)-C(5)-C(4)	115.3(4)	C(19)-C(22)-H(22)C	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	123.3(4)	H(22)A-C(22)-H(22)C	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	119.5(5)	H(22)B-C(22)-H(22)C	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.3	O(2)-C(23)-O(1)	123.4(4)
C(7)-C(6)-H(6)	120.3	O(2)-C(23)-C(24)	123.9(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119.6(5)	O(1)-C(23)-C(24)	112.7(4)
C(6)-C(7)-H(7)	120.2	C(25)-C(24)-C(26)	125.7(5)
C(8)-C(7)-H(7)	120.2	C(25)-C(24)-C(23)	119.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	117.4(5)	C(26)-C(24)-C(23)	114.9(5)
C(9)-C(8)-H(8)	121.3	C(24)-C(25)-H(25)A	120.0
C(7)-C(8)-H(8)	121.3	C(24)-C(25)-H(25)B	120.0
C(8)-C(9)-N(1)	123.8(5)	H(25)A-C(25)-H(25)B	120.0
C(8)-C(9)-H(9)	118.1	C(24)-C(26)-H(26)A	109.5
N(1)-C(9)-H(9)	118.1	C(24)-C(26)-H(26)B	109.5
N(2)-C(10)-C(11)	121.6(4)	H(26)A-C(26)-H(26)B	109.5
N(2)-C(10)-C(4)	114.9(3)	C(24)-C(26)-H(26)C	109.5
C(11)-C(10)-C(4)	123.5(4)	H(26)A-C(26)-H(26)C	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	118.2(5)	H(26)B-C(26)-H(26)C	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	120.9	C(5)-N(1)-C(9)	118.3(4)
C(12)-C(11)-H(11)	120.9	C(5)-N(1)-Pd(1)	118.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(5)	C(9)-N(1)-Pd(1)	122.4(3)
C(13)-C(12)-H(12)	120.0	C(10)-N(2)-C(14)	119.0(4)
C(11)-C(12)-H(12)	120.0	C(10)-N(2)-Pd(1)	119.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.2(5)	C(14)-N(2)-Pd(1)	121.5(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.4	C(23)-O(1)-C(4)	120.2(3)
C(14)-C(13)-H(13)	120.4	F(4)-P(1)-F(3)	122.9(4)
N(2)-C(14)-C(13)	122.0(5)	F(4)-P(1)-F(2)	108.5(4)
N(2)-C(14)-H(14)	119.0	F(3)-P(1)-F(2)	111.4(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.0	F(4)-P(1)-F(1)	106.7(3)
C(16)-C(15)-C(20)	118.7(4)	F(3)-P(1)-F(1)	108.3(3)
C(16)-C(15)-C(4)	119.3(3)	F(2)-P(1)-F(1)	95.4(3)
C(20)-C(15)-C(4)	121.9(4)	C(2)-Pd(1)-C(1)	38.2(2)
C(15)-C(16)-C(17)	121.3(4)	C(2)-Pd(1)-C(3)	37.9(2)
C(15)-C(16)-H(16)	119.4	C(1)-Pd(1)-C(3)	69.0(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.4	C(2)-Pd(1)-N(2)	133.3(3)
C(18)-C(17)-C(16)	118.7(4)	C(1)-Pd(1)-N(2)	170.8(2)
C(18)-C(17)-C(21)	119.8(4)	C(3)-Pd(1)-N(2)	101.9(2)
C(16)-C(17)-C(21)	121.6(4)	C(2)-Pd(1)-N(1)	135.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	121.6(4)	C(1)-Pd(1)-N(1)	103.4(2)
C(17)-C(18)-H(18)	119.2	C(3)-Pd(1)-N(1)	172.2(2)
C(19)-C(18)-H(18)	119.2	N(2)-Pd(1)-N(1)	85.81(13)
C(20)-C(19)-C(18)	117.7(4)	H(31)O-O(3)-H(32)O	93(7)
C(20)-C(19)-C(22)	121.5(5)		

8.15.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.106(5)	0.090(4)	0.102(5)	0.000(4)	0.010(4)	-0.042(4)
C(2)	0.127(6)	0.076(4)	0.149(7)	0.011(5)	0.043(5)	-0.044(4)
C(3)	0.085(4)	0.115(5)	0.113(5)	0.024(4)	0.045(4)	-0.024(4)
C(4)	0.051(2)	0.050(2)	0.043(2)	-0.0024(18)	0.0103(18)	-0.0056(19)
C(5)	0.045(2)	0.060(3)	0.040(2)	-0.0033(19)	0.0078(17)	-0.0028(19)
C(6)	0.068(3)	0.073(3)	0.056(3)	-0.004(2)	0.027(2)	-0.012(2)
C(7)	0.089(4)	0.099(4)	0.067(3)	-0.006(3)	0.044(3)	-0.006(3)
C(8)	0.076(4)	0.114(4)	0.066(3)	0.003(3)	0.038(3)	0.020(3)
C(9)	0.080(3)	0.063(3)	0.064(3)	-0.012(2)	0.020(3)	0.002(2)
C(10)	0.043(2)	0.061(3)	0.048(2)	-0.002(2)	0.0187(18)	0.0076(19)
C(11)	0.057(3)	0.078(3)	0.051(2)	-0.015(2)	0.013(2)	-0.004(2)
C(12)	0.067(3)	0.116(5)	0.051(3)	-0.020(3)	0.010(2)	0.000(3)
C(13)	0.067(3)	0.113(4)	0.052(3)	0.010(3)	0.016(2)	0.018(3)
C(14)	0.066(3)	0.088(3)	0.055(3)	0.017(3)	0.024(2)	0.016(3)
C(15)	0.046(2)	0.050(2)	0.053(2)	0.0092(19)	0.014(2)	0.0019(19)
C(16)	0.047(2)	0.064(3)	0.049(2)	0.003(2)	0.0111(19)	0.005(2)
C(17)	0.061(3)	0.075(3)	0.072(3)	0.020(3)	0.030(2)	0.014(2)
C(18)	0.044(3)	0.074(3)	0.077(3)	0.020(3)	0.011(2)	0.002(2)
C(19)	0.050(3)	0.070(3)	0.063(3)	0.009(2)	0.003(2)	-0.004(2)
C(20)	0.049(3)	0.063(3)	0.054(2)	0.002(2)	0.011(2)	0.001(2)
C(21)	0.076(4)	0.153(6)	0.081(4)	0.022(4)	0.040(3)	0.023(4)
C(22)	0.068(3)	0.114(5)	0.092(4)	0.004(3)	0.003(3)	-0.008(3)
C(23)	0.068(3)	0.063(3)	0.070(3)	0.009(3)	0.031(3)	-0.005(2)
C(24)	0.094(4)	0.058(3)	0.084(3)	0.000(3)	0.042(3)	-0.007(3)
C(25)	0.211(8)	0.064(4)	0.117(5)	-0.010(4)	0.015(6)	-0.031(5)
C(26)	0.114(5)	0.074(4)	0.138(6)	0.021(4)	0.054(4)	0.009(3)
N(1)	0.057(2)	0.055(2)	0.055(2)	-0.0052(17)	0.0193(17)	-0.0006(16)
N(2)	0.054(2)	0.068(2)	0.050(2)	0.0074(17)	0.0188(17)	0.0066(18)
O(1)	0.0644(18)	0.0510(16)	0.0506(16)	-0.0002(13)	0.0168(14)	-0.0115(14)
O(2)	0.096(3)	0.075(2)	0.068(2)	0.0084(18)	0.0036(19)	-0.0118(19)
F(1)	0.101(3)	0.126(3)	0.153(3)	-0.006(3)	0.004(2)	0.029(2)
F(2)	0.170(4)	0.110(3)	0.189(4)	0.053(3)	0.016(3)	-0.017(3)
F(3)	0.159(4)	0.297(7)	0.102(3)	-0.043(4)	-0.004(3)	0.056(4)
F(4)	0.223(6)	0.302(8)	0.161(4)	-0.011(5)	0.126(4)	-0.012(5)
P(1)	0.0721(9)	0.0810(9)	0.0604(8)	0.0067(7)	0.0174(7)	0.0043(7)
Pd(1)	0.0679(3)	0.0567(3)	0.0656(3)	0.00570(17)	0.0215(2)	-0.00554(17)
O(3)	0.139(4)	0.111(4)	0.117(4)	-0.013(3)	0.069(3)	-0.010(3)

8.15.5 Torsionswinkel (deg)

Pd(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-53.3(6)	C(5)-C(4)-C(10)-C(11)	-107.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Pd(1)	53.1(6)	C(15)-C(4)-C(10)-C(11)	127.5(4)
O(1)-C(4)-C(5)-N(1)	176.0(3)	N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	2.0(6)
C(10)-C(4)-C(5)-N(1)	-71.5(4)	C(4)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.6(4)
C(15)-C(4)-C(5)-N(1)	51.0(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.4(7)
O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-6.2(5)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.8(8)
C(10)-C(4)-C(5)-C(6)	106.3(4)	C(12)-C(13)-C(14)-N(2)	2.5(8)
C(15)-C(4)-C(5)-C(6)	-131.1(4)	O(1)-C(4)-C(15)-C(16)	74.4(4)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(6)	C(5)-C(4)-C(15)-C(16)	-159.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.1(4)	C(10)-C(4)-C(15)-C(16)	-39.1(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.7(7)	O(1)-C(4)-C(15)-C(20)	-104.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	3.3(8)	C(5)-C(4)-C(15)-C(20)	22.3(5)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	-2.0(8)	C(10)-C(4)-C(15)-C(20)	142.4(4)
O(1)-C(4)-C(10)-N(2)	-170.8(3)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.5(6)
C(5)-C(4)-C(10)-N(2)	71.1(4)	C(4)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.1(4)
C(15)-C(4)-C(10)-N(2)	-54.1(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.2(7)
O(1)-C(4)-C(10)-C(11)	10.7(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(21)	-179.1(5)

C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.5(7)	C(3)-C(2)-Pd(1)-C(1)	133.6(7)
C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	179.8(5)	C(1)-C(2)-Pd(1)-C(3)	-133.6(7)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.0(7)	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(2)	-41.4(6)
C(17)-C(18)-C(19)-C(22)	179.6(5)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(2)	-175.0(4)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	0.0(6)	C(3)-C(2)-Pd(1)-N(1)	172.6(3)
C(4)-C(15)-C(20)-C(19)	178.6(4)	C(1)-C(2)-Pd(1)-N(1)	39.1(6)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0.7(7)	C(2)-C(1)-Pd(1)-C(3)	28.4(5)
C(22)-C(19)-C(20)-C(15)	-179.9(4)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(2)	23.4(16)
O(2)-C(23)-C(24)-C(25)	166.4(6)	C(2)-C(1)-Pd(1)-N(1)	-153.2(5)
O(1)-C(23)-C(24)-C(25)	-13.1(7)	C(2)-C(3)-Pd(1)-C(1)	-28.7(4)
O(2)-C(23)-C(24)-C(26)	-8.5(8)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(2)	150.5(4)
O(1)-C(23)-C(24)-C(26)	172.0(4)	C(2)-C(3)-Pd(1)-N(1)	-40.7(18)
C(6)-C(5)-N(1)-C(9)	0.8(6)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(2)	163.2(4)
C(4)-C(5)-N(1)-C(9)	178.7(4)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(2)	-23.7(5)
C(6)-C(5)-N(1)-Pd(1)	-170.5(3)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(1)	143.5(13)
C(4)-C(5)-N(1)-Pd(1)	7.4(4)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(1)	-43.4(15)
C(8)-C(9)-N(1)-C(5)	-0.1(7)	C(10)-N(2)-Pd(1)-C(3)	138.7(3)
C(8)-C(9)-N(1)-Pd(1)	170.9(4)	C(14)-N(2)-Pd(1)-C(3)	-48.2(4)
C(11)-C(10)-N(2)-C(14)	-1.4(6)	C(10)-N(2)-Pd(1)-N(1)	-39.8(3)
C(4)-C(10)-N(2)-C(14)	-179.9(4)	C(14)-N(2)-Pd(1)-N(1)	133.3(3)
C(11)-C(10)-N(2)-Pd(1)	171.8(3)	C(5)-N(1)-Pd(1)-C(2)	-164.6(4)
C(4)-C(10)-N(2)-Pd(1)	-6.6(4)	C(9)-N(1)-Pd(1)-C(2)	24.4(5)
C(13)-C(14)-N(2)-C(10)	-0.9(7)	C(5)-N(1)-Pd(1)-C(1)	-141.0(3)
C(13)-C(14)-N(2)-Pd(1)	-174.0(4)	C(9)-N(1)-Pd(1)-C(1)	48.0(4)
O(2)-C(23)-O(1)-C(4)	14.2(6)	C(5)-N(1)-Pd(1)-C(3)	-129.5(16)
C(24)-C(23)-O(1)-C(4)	-166.3(4)	C(9)-N(1)-Pd(1)-C(3)	59.5(17)
C(5)-C(4)-O(1)-C(23)	-71.2(4)	C(5)-N(1)-Pd(1)-N(2)	39.5(3)
C(10)-C(4)-O(1)-C(23)	174.8(3)	C(9)-N(1)-Pd(1)-N(2)	-131.5(4)
C(15)-C(4)-O(1)-C(23)	56.9(4)		

9 Literatur und Anmerkungen

- [1] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123.
- [2] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107.
- [3] K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126-2135.
- [4] I. Ojima, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [5] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmuller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211-3214.
- [6] M. T. Reetz, S. Sostmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 105-109.
- [7] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1469-1478.
- [8] H. Okubo, M. Yamaguchi, C. Kabuto, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9500-9509.
- [9] C. Bolm, A. Gerlach, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 773-775.
- [10] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, *37*, 205-211.
- [11] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature (London, U. K.)* **1953**, *171*, 737-738.
- [12] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [13] S. Colonna, H. Molinari, S. Banfi, S. Julia, J. Masana, A. Alvarez, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1635-1641.
- [14] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1684-1687.
- [15] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [16] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375-5380.
- [17] M. Klußmann, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2004**.
- [18] S. Dörr, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2003**.
- [19] M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O'leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [20] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
- [21] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [22] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349-372.
- [23] M. Holbach, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2003**.
- [24] T. Hoffart, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2002**.
- [25] C. A. Müller, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2004**.
- [26] M. Schultz, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2002**.
- [27] T. Nakano, Y. Satoh, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1998**, *30*, 635-640.
- [28] T. Nakano, Y. Shikisai, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1996**, *28*, 51-60.
- [29] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 22-38.
- [30] N. I. Tzerpos, A. K. Zarkadis, R. P. Kreher, L. Repas, M. Lehnig, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2* **1995**, 755-761.
- [31] T. Nakano, K. Taniguchi, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1997**, *29*, 540-544.

- [32] T. Nakano, A. Matsuda, M. Mori, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1996**, 28, 330-336.
- [33] C. Ren, C. Chen, F. Xi, T. Nakano, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2721-2728.
- [34] Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *Polym. J.* **1983**, 15, 851-853.
- [35] Y. Okamoto, H. Mohri, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1988**, 1879-1882.
- [36] Y. Okamoto, H. Mohri, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1986**, 74, 125-139.
- [37] Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5952-5954.
- [38] Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *Chirality* **1991**, 3, 277-284.
- [39] T. Nakano, Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1318-1329.
- [40] C. Y. Ren, C. F. Chen, F. Xi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 2127-2133.
- [41] C. Ren, C. Chen, F. Xi, *Chin. J. Polym. Sci.* **1994**, 12, 379-384.
- [42] Y. Okamoto, T. Nakano, T. Fukuoka, K. Hatada, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 259-264.
- [43] Y. Okamoto, T. Nakano, T. Hasegawa, *Polym. Prepr. Jpn. (Engl. Ed.)* **1991**, 40, E826.
- [44] H. Yuki, Y. Okamoto (Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan), EP 82105244.6, **1983**.
- [45] Y. Okamoto, E. Yashima, M. Ishikura, K. Hatada, *Polym. J.* **1987**, 19, 1183-1190.
- [46] C. F. Chen, Y. H. Yang, F. Xi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 430-436.
- [47] L. Cavallo, P. Corradini, M. Vacatello, *Polym. Commun.* **1989**, 30, 236-238.
- [48] B. Vogt, G. Wulff, in *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, Vol. 30, **1989**, pp. 406-407.
- [49] G. Wulff, B. Vogt, J. Petzoldt, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.* **1988**, 58, 859-863.
- [50] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Oxford, **1999**.
- [51] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2102-2104.
- [52] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4849-4851.
- [53] B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J. Magn. Reson., Ser. A* **1996**, 118, 282-285.
- [54] A. Meissner, D. Moskau, N. C. Nielsen, O. W. Sorensen, *J. Magn. Reson.* **1997**, 124, 245-249.
- [55] B. Reif, M. Koeck, R. Kerssebaum, J. Schleucher, C. Griesinger, *J. Magn. Reson., Ser. B* **1996**, 112, 295-301.
- [56] M. Köck, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, 41, 65-69.
- [57] M. Köck, B. Reif, W. Fenical, C. Griesinger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 363-366.
- [58] T. Loerzer, *Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen*, **1983**.
- [59] D. H. R. Barton, J. Boivin, E. Crepon, J. Sarma, H. Togo, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1991**, 47, 7091-7108.
- [60] H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1325-1328.
- [61] H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2217-2222.
- [62] K. Kodaira, K. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1625-1631.
- [63] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, C. M. F. Frazao, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2213-2218.
- [64] J. R. Durig, P. A. Brletic, Y. S. Li, A. Y. Wang, T. S. Little, *J. Mol. Struct.* **1990**, 223, 291-323.
- [65] J. Wu, T. Nakano, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 2013-2019.
- [66] J. Wu, T. Nakano, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2645-2648.

- [67] F. Mongin, R. Maggi, M. Schlosser, *Chimia* **1996**, *50*, 650-652.
- [68] S. T. Gaballah, C. E. Kerr, B. E. Eaton, T. L. Netzel, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2002**, *21*, 547-560.
- [69] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J. M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169-182.
- [70] J. Uenishi, T. Tanaka, K. Nishiwaki, S. Wakabayashi, S. Oae, H. Tsukube, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4382-4388.
- [71] A. L. Rodriguez, G. Peron, C. Duprat, M. Vallier, E. Fouquet, F. Fages, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1179-1182.
- [72] G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, Y. Xia, M. Coreil, M. A. Hackney, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4116-4120.
- [73] J. B. R. Devains, A. L. Papet, A. Marsura, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 1069-1077.
- [74] T. Tagata, M. Nishida, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9412-9415.
- [75] Freundlicherweise von Dipl.-Ing. Volker Spohr zur Verfügung gestellt.
- [76] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, M. Reggelin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523-1526.
- [77] N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14437-14450.
- [78] P. Braunstein, F. Naud, A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. DeCian, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 2966-2981.
- [79] K. Matsumoto, K. Hatano, N. Umezawa, T. Higuchi, *Synthesis* **2004**, 2181-2185.
- [80] Y. Okamoto, T. Nakano, T. Asakura, H. Mohri, K. Hatada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 287-289.
- [81] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4 ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [82] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 188-196.
- [83] Y. Takeuchi, A. Yamada, T. Suzuki, T. Koizumi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 225-232.
- [84] M. Asami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 721-727.
- [85] G. M. Bennett, *J. Chem. Soc.* **1919**, *115*, 576-578.
- [86] I. D. G. Watson, S. A. Styler, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5086-5087.
- [87] J. P. Chen, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 9-16.
- [88] J. Sauer, D. K. Heldmann, G. R. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 313-322.
- [89] J. J. De Voss, Z. Sui, D. L. DeCamp, R. Salto, L. M. Babe, C. S. Craik, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 665-673.
- [90] M. Reggelin, *Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel*, **1989**.

Timo Hoffart

22.03.2006

Ödenburger Straße 38
64295 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'T. Hoffart'. The signature is stylized with a large, looped 'H' and a trailing flourish.

Timo Hoffart

22.03.2006

Ödenburger Straße 38
64295 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'T. Hoffart'. The signature is stylized with a large, looped 'H' and a long, sweeping underline.

Lebenslauf

Zur Person

Name	Timo Hoffart
Anschrift	Ödenburger Straße 38 64295 Darmstadt 06151 / 130 190 9 0175 / 401 609 3 timo@hoffartweb.de
Geboren am	12. Oktober 1976 in Erbach/Odenwald
Familienstand	ledig
Fremdsprachen	Englisch Französisch (Grundkenntnisse)

Ausbildung

Grundschule und Gymnasium Michelstadt	1983 bis 1996 Abitur mit der Durchschnittsnote 1,5
Kinder- und Jugendförderung des Odenwaldkreises Michelstadt	Sept. 1996 – Sept. 1997: Zivildienst
Technische Universität Darmstadt	Okt. 1997 bis April 2002: Chemiestudium Diplomvorprüfung September 1999 Gesamturteil: Sehr gut
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin Technische Universität Darmstadt	September 2001 bis April 2002: Diplomarbeit: <i>Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von oligomeren 3-Pyridyldibenzosuberylmethacrylaten</i> 19. April 2002 Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie Gesamturteil: Sehr gut
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin Technische Universität Darmstadt	Juni 2002 bis Mai 2006: Promotion: <i>Untersuchung helikal-chiraler Polymethacrylate als Liganden für asymmetrische Übergangsmetallkatalysen</i>

Praxis

Merck KGaA Darmstadt	August bis Oktober 1998 Praktikum bei Herrn Dr. S. Neuenfeld Zentrale Verfahrensentwicklung – Polymorphieuntersuchungen zu Mannit – Präparative Arbeiten sowie Analytik mittels DSC, TG und DTA
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin Technische Universität Darmstadt	Juni 2002 bis heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Auszeichnungen und Förderung

Fonds der Chemischen Industrie	1996: Buchpreis Auszeichnung für den besten Chemie-Abiturienten
Dr. Anton Keller Stiftung	2000 Auszeichnung für sehr gute Leistungen in der Diplomchemiker-Vorprüfung
e-fellows.net GmbH & Co KG München	Juli 2000 bis Januar 2006 e-fellows.net Stipendium
Bayer AG Leverkusen	September 2003 Doktorandenkurs (1 Woche)

Fortbildung

GDCh	Jahrestagung Oktober 2003 in München
9th SFB-Symposium SFB 380 Aachen	Oktober 2005 „Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods”
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt	WS 2002/2003 Vorlesung: „Mathematische und physikalische Grundlagen der multidimensionalen magnetischen Resonanz“

Veröffentlichungen

Artikel

Macromolecules	„Pyridyl <i>N</i> -Oxide Substituted Helically Chiral Poly(methacrylate)s in Asymmetric Organocatalysis” C. A. Müller; T. Hoffart; M. Holbach; M. Reggelin <i>Macromolecules</i> 2005 , 38, 5375 - 5380
----------------	---

Poster

Bayer AG Leverkusen	Doktorandenkurs 2003 „Strukturuntersuchungen an oligomeren, sterisch überfrachteten Methacrylaten“ T. Hoffart, M. Reggelin
GDCh München	Jahrestagung 2003 „Strukturuntersuchungen an oligomeren, sterisch überfrachteten Methacrylaten“ T. Hoffart, M. Reggelin
Darmstadt, den 22. März 2006	

